ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN 'T HOFF

HERAUSGEGEBEN VON

K. CLUSIUS · C. WAGNER

ABTEILUNG B: CHEMIE DER ELEMENTARPROZESSE AUFBAU DER MATERIE



53. BAND HEFT 3 MÄRZ 1943

AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT
BECKER & ERLER KOM.-GES., LEIPZIG

Der Bezugspreis beträgt pro Band RM. 26.80

Inhalt.

Bei der Schriftleitung eingegangene Arbeiten:

E. G. Hoffmann, Ultrarotabsorption und Assoziation hydroxylhaltiger Verbindungen. (Mit 12 Abbildungen im Text.) (Eingegangen am 15. 12. 42.)

Josef Kreuzer, Zur Auswertung molekularer Assoziationsmessungen nach dem Massenwirkungsgesetz. (Mit 4 Abbildungen im Text.) (Eingegangen am 1. 2. 43.)

Bemerkung.

Von sämtlichen Abhandlungen erhalten die Herren Mitarbeiter 75 Gratisseparate, weitere 125 Sonderdrucke auf Wunsch gegen Erstattung der Druckkosten. Werden noch mehr Sonderdrucke gewünscht, so muß der Bogenpreis des Heftes berechnet werden. Es wird deshalb in solchen Fällen eine vorherige Anfrage empfohlen.

Die Manuskripte werden auf einseitig beschriebenen bezifferten Blättern erbeten, Zeichnungen für etwaige, tunlichst einfach zu haltende Figuren auf besonderen Blättern. Komplizierte Zeichnungen sowie Kurven sind am besten fertig zur photographischen Verkleinerung einzusenden. Sämtliche Beschriftungen sind mit Bleistift einzutragen; die Schrift trägt der Zeichner des Verlages ein. Tafeln auf besonderen Blättern können nur in ganz besonderen Ausnahmefällen beigegeben werden. Für diese ist eine vorherige Anfrage bei der Redaktion erforderlich.

Wir machen ausdrücklich darauf aufmerksam, daß Korrekturkosten nur in Höhe von 10% der Satzkosten übernommen werden. Entstehen höhere Kosten, so müssen sie von den Herren Autoren getragen werden.

Sodann möchten wir bitten, bei den Korrekturen an der Rechtschreibung sowie an der Interpunktion nichts zu ändern, da die Druckerei angewiesen ist, die zwischen den chemischen Zeitschriften festgelegte Rechtschreibung zu benutzen.

Manuskripte erbeten an:

Herrn Prof. Dr. K. Clusius, München 2 N.W., Sophienstraße 11, bzw.
Herrn Prof. Dr. C. Wagner, Darmstadt, Technische Hochschule, Institut für anorganische und physikalische Chemie.

Besprechungsexemplare bitten wir direkt dem Verlag zuzusenden!

Die Veröffentlichung von Dissertationen in wissenschaftlichen Zeitschriften ist seitens der Fakultäten genehmigungspflichtig. Die erforderliche Genehmigung ist von dem Verfasser der betreffenden Arbeit selbst einzuholen. Wir bitten, sie dem Manuskript beizulegen.

Bewegungszustand der an Kontakten adsorbierten Moleküle bei Gültigkeit der LANGMUIR-Isotherme[1]).

Von

Gerhard Damköhler und **Rudolf Edse.**

(Eingegangen am 17. 12. 42.)

Auf Grund früherer Arbeiten des einen von uns (DAMKÖHLER) wird der Koeffizient b_0 in der LANGMUIRschen Adsorptionsisotherme (vgl. Gleichung (1)) statistisch berechnet.

Für die Adsorption von CO bei 650° K ergeben sich Zahlenwerte zwischen $8{\cdot}5 \cdot 10^{-7}$ und $5 \cdot 10^{-11}$ (mm $Hg)^{-1}$, je nach den Bewegungsmöglichkeiten für die adsorbierten Moleküle. Je freier ihre Translations- und Rotationsbewegungen sind, um so größer wird b_0.

Die von G.-M. SCHWAB und G. DRIKOS in ihrer Arbeit „Kinetik der katalytischen Kohlenoxydverbrennung an Kupferoxyd"[1]) angegebenen zwei Ausdrücke für b_0 sind beide statistisch ableitbar und erweisen sich als Sonderfälle allgemeinerer Formeln. Allerdings haben SCHWAB und DRIKOS gerade die bei heterogenen Kontaktreaktionen besonders häufigen Sonderfälle mit $b_0 \approx 10^{-7}$ (mm $Hg)^{-1}$ erraten, ohne jedoch die zunächst ebenso gut denkbaren anderen Möglichkeiten zu erwähnen.

Aus den Angaben von SCHWAB und DRIKOS sowie den zahlenmäßigen Ergebnissen der vorliegenden Arbeit muß man schließen, daß bei heterogenen Kontaktreaktionen die Moleküle am Katalysator im allgemeinen eine hohe Beweglichkeit besitzen und daß ihre Translations- sowie Rotationsbewegungen noch weitgehend frei sind.

Zur Auswertung von Versuchen an heterogenen Katalysatoren wird vielfach die LANGMUIRsche Adsorptionsisotherme herangezogen. Die experimentell bestimmbare Bruttoreaktionsgeschwindigkeit ergibt sich als Produkt der Geschwindigkeitskonstante in der adsorbierten Phase und der Zahl der adsorbierten Ausgangsmoleküle. Interessiert man sich für die Geschwindigkeitskonstante in der adsorbierten Phase selbst, so muß man die adsorbierte Menge des Ausgangsstoffes anderwärts ermittelt haben, experimentell oder theoretisch. Den letzten Weg benutzen G.-M. SCHWAB und G. DRIKOS in der eingangs angeführten Arbeit. Sie berechnen den Koeffizienten b_0 in der LANGMUIRschen Adsorptionstherme

$$\sigma = \frac{b_0 e^{\lambda/RT} p}{1 + b_0 e^{\lambda/RT} p} \quad (1)$$

[1]) Bemerkung zu der Arbeit von G.-M. SCHWAB und G. DRIKOS, Z. physik. Chem. (B) **52** (1942) 234 bis 252: Kinetik der katalytischen Kohlenoxydverbrennung an Kupferoxyd.

(σ = bedeckter Bruchteil der Kontaktoberfläche,
λ = Adsorptionswärme je g-Mol,
R = Gaskonstante je g-Mol,
T = absolute Temperatur,
p = Druck)

nach zwei Formeln, einer „statistisch" abgeleiteten

$$b_0\,(\text{statistisch}) = \frac{V_m}{RT}\,, \tag{2}$$

und einer „kinetisch" abgeleiteten

$$b_0\,(\text{kinetisch}) = \frac{V_m}{\delta \cdot \nu \cdot \sqrt{2\pi MRT}}\,. \tag{3}$$

Darin bedeuten

V_m = Molvolumen der adsorbierten Moleküle im kondensierten Zustand ($V_m = 34{\cdot}4$ cm³ für flüssiges CO),
δ = Dicke der adsorbierten Phase ($\delta \approx 1 \cdot 10^{-8}$ cm),
ν = Schwingungsfrequenz der adsorbierten Moleküle senkrecht zur Oberfläche ($\nu \approx 10^{13} \cdot s^{-1}$).

Mit diesen Zahlenwerten finden die Autoren bei $T = 650°$ K:

$$b_0\ (\text{statistisch}) = 6{\cdot}4 \cdot 10^{-10}\,(\text{dyn/cm}^2)^{-1}, \tag{4}$$

$$b_0\ (\text{kinetisch}) = 1{\cdot}1_2 \cdot 10^{-10}\,(\text{dyn/cm}^2)^{-1}. \tag{5}$$

Wir möchten nun darauf hinweisen, daß nicht nur der Ausdruck (2), sondern auch der Ausdruck (3) statistisch abgeleitet werden kann und daß beide Ausdrücke nur Sonderfälle viel allgemeinerer Formeln sind, die der eine von uns schon vor Jahren veröffentlicht hat[2] [3]). Die obigen b_0-Werte hängen nämlich einzig und allein davon ab, welche Bewegungsmöglichkeiten den adsorbierten Molekülen zur Verfügung stehen. Wie wir weiter unten sehen werden, entspricht Formel (2) dem Fall (t^3, r), wo die adsorbierten Moleküle drei Translationsfreiheitsgerade besitzen und frei rotieren, während der Formel (3) zwei Translationsfreiheitsgerade (tangential zur Oberfläche), eine Schwingung (normal zur Oberfläche) und freie Rotation zugrunde

---

[2]) G. Damköhler, Z. physik. Chem. (B) **23** (1933) 58 bis 68: Eine statistische Ableitung der Adsorptionsisotherme binärer Gasgemische.

[3]) G. Damköhler, Z. physik. Chem. (A) **169** (1934) 120 bis 128: Über die Gültigkeit der Langmuirschen Adsorptionsisotherme in Gegenwart von Kräften zwischen den adsorbierten Teilchen. In dieser Arbeit enthält die der nachfolgenden Gleichung (8) entsprechende Gleichung (6) einen Druckfehler: Im Zähler dieser Gleichung ist nämlich die Zustandssumme Σ_g der gasförmigen Teilchen mit σ statt mit $\bar{\sigma}$ bezeichnet. Der Druckfehler ist jedoch leicht zu erkennen, weil der Boltzmann-Faktor $e^{\lambda/RT}$ abgespalten ist.

liegen: Fall (t^2, s_n, r). Natürlich sind auch noch andere Bewegungsmöglichkeiten denkbar: Mit zunehmender Bindungsfestigkeit zwischen adsorbierten Molekülen und Adsorbens wird die Rotation in eine mehr oder minder freie Pendelbewegung übergehen, und die tangentiale Translationsbewegung kann in eine harmonische Schwingung entarten. Schließlich muß man auch noch mit Kraftwirkungen zwischen den adsorbierten Teilchen rechnen, so daß eventuell eine Größe mit zu berücksichtigen ist, die dem 2. Virialkoeffizienten bei realen Gasen entspricht. Mit diesen anderen Annahmen über den Bewegungszustand der adsorbierten Moleküle erhält man auch andere Zahlenwerte für b_0. Sie sind durchweg kleiner als die von SCHWAB und DRIKOS berechneten, woraus sich interessante Schlußfolgerungen ergeben werden.

Lassen wir die Kräfte zwischen den adsorbierten Teilchen zunächst außer acht, so konnte folgende Formel abgeleitet werden[2]):

$$N_a = \frac{\frac{\Omega}{\omega} \cdot \frac{\Sigma_a^*}{\Sigma_g} e^{\lambda/RT} \cdot N_g}{1 + \frac{\Sigma_a^*}{\Sigma_g} e^{\lambda/RT} \cdot N_g}. \tag{6}$$

Darin bedeuten:

N_a = Zahl der adsorbierten Moleküle,
N_g = Zahl der Moleküle im Gasraum,
Ω = Adsorbensoberfläche in cm^2,
ω = Platzbedarf eines Moleküls in cm^2,
Σ_g = Zustandssumme eines einzelnen Moleküls in der Gasphase,
Σ_a^* = Zustandsumme eines adsorbierten Teilchens nach Abspaltung des BOLTZMANN-Faktors $e^{\lambda/RT}$ (λ = Adsorptionswärme je g-Mol).

Kraftwirkungen zwischen den adsorbierten Teilchen lassen sich mit dem Virialkoeffizienten

$$\beta = 2\pi \int_0^\infty \left(1 - e^{\frac{-U(r)}{kT}}\right) r\,dr \tag{7}$$

berücksichtigen, worin $U(r)$ die gegenseitige potentielle Energie zweier Teilchen im Abstande r bedeutet [$U(r) \to 0$ für $r \to \infty$]. Dann gilt[3])

$$N_a = \frac{\frac{\Omega}{\beta} \cdot \frac{\beta \Sigma_a^*}{\omega \Sigma_g} e^{\lambda/RT} \cdot N_g}{1 + \frac{\beta \Sigma_a^*}{\omega \Sigma_g} e^{\lambda/RT} \cdot N_g}. \tag{8}$$

Der immer nur extrapolierbare[4]) Sättigungswert der LANGMUIR-Isotherme ist nicht mehr Ω/ω, sondern Ω/β und hängt damit von den Kräften zwischen den adsorbierten Teilchen und der Temperatur ab. Beides ist experimentell gefunden worden (vgl. die angeführte Originalarbeit). Für unendlich starre Moleküle ohne Kraftwirkung nach außen gilt $\omega = \beta$. Bei überwiegenden Abstoßungskräften $[U(r) > 0]$ wird wie bei realen Gasen $\beta > \omega$, bei überwiegenden Anziehungskräften $[U(r) < 0]$ wird $\beta < \omega$ und eventuell sogar negativ.

Führen wir die Zahl N_g der gasförmigen Moleküle auf den Druck p und das Volumen V_g der Gasphase zurück durch

$$N_g = \frac{V_g p}{k T} = \frac{V_g N_L p}{R T} \tag{9}$$

(k = BOLTZMANNsche Konstante, N_L = LOSCHMIDTsche Zahl),

so ergibt sich durch Vergleich von (1) mit (6)

$$b_0 = \frac{\Sigma_a^*}{\Sigma_g} \cdot \frac{V_g}{kT}, \tag{10}$$

und durch Vergleich von (1) mit (8)

$$b_0' = \left|\frac{\beta}{\omega}\right| \frac{\Sigma_a^*}{\Sigma_g} \frac{V_g}{kT}. \tag{11}$$

Wir können uns jedoch im folgenden auf den Ausdruck (10) beschränken, weil für die Reaktionskinetik bei geringer Belegungsdichte des Kontaktes allein die Zahl N_a der adsorbierten Teilchen maßgebend ist, und diese wird

$$N_a \approx \frac{\Omega}{\beta} \cdot \frac{\beta \Sigma_a^*}{\omega \Sigma_g} e^{\lambda/RT} N_g = \left|\frac{\Omega}{\beta}\right| b_0' e^{\lambda/RT} p = \frac{\Omega}{\omega} b_0 e^{\lambda/RT} p. \tag{12}$$

Die Unterscheidung zwischen Gleichung (10) und (11) kann aber von Bedeutung sein, wenn man sich nicht mehr im „linearen“ Gebiet der LANGMUIR-Isotherme befindet, sondern in der Nähe des „Sättigungsgebietes“.

Die in (10) enthaltenen Zustandsummen Σ_a^* und Σ_g setzen sich multiplikativ aus den Zustandsummen der einzelnen Bewegungsmöglichkeiten zusammen. Es gilt bei halb klassischer Berechnung (vgl. Fußnote 2 von S. 118) für die

eindimensionale Translation (Zeichen $= t$):

$$\sum_t = \frac{l\sqrt{2\pi m k T}}{h}, \tag{13}$$

[4]) Direkt läßt sich der Sättigungswert der LANGMUIR-Isotherme nicht bestimmen, weil mit steigender Belegung schon vor seiner Erreichung der Aufbau zweiter und dritter Adsorptionsschichten bzw. die Besetzung weniger aktiver Zentren beginnt. Man erkennt das beim Auftragen von $1/N_a$ gegen $1/N_g$.

harmonische Schwingung (Zeichen $=s$):

$$\sum\nolimits_s = \frac{kT}{h\nu}, \tag{14}$$

Rotation des linearen Moleküls (Zeichen $=r$):

$$\sum\nolimits_r = \frac{8\pi^2 JkT}{h^2}, \tag{15}$$

Pendelung mit überwiegendem Rotationscharakter (Zeichen $=p_r$):

$$\sum\nolimits_{p_r} = \frac{2\pi^2\Theta^2 JkT}{h^2}, \tag{16}$$

Pendelung mit überwiegendem Schwingungscharakter (Zeichen $=p_s$):

$$\sum\nolimits_{p_s} = \left(\frac{kT}{h\nu_p}\right)^2. \tag{17}$$

In diesen Formeln bedeuten:

$l=$ Spielraum der eindimensionalen Translationsbewegung ($l=3{\cdot}85 \cdot 10^{-8}$ cm für CO[5]),
$m=$ Molekülmasse ($m=4{\cdot}65 \cdot 10^{-23}$ bei CO),
$M=$ Molgewicht ($M=28$ bei CO),
$k=$ BOLTZMANNsche Konstante ($k=1{\cdot}3807 \cdot 10^{-16}$ erg/grd. Molekül),
$T=$ absolute Temperatur ($T=650°$ K bei SCHWAB und DRIKOS und in der nachfolgenden Rechnung),
$h=$ PLANCKsche Konstante ($h=6{\cdot}626 \cdot 10^{-27}$ erg $\cdot$ s),
$\nu=$ Frequenz in s^{-1}. Insbesondere bezieht sich
ν_n auf die Schwingung normal zur Oberfläche ($\nu_n \approx 10^{13}\, s^{-1}$),
ν_t auf die Schwingung tangential zur Oberfläche ($\nu_t \approx 10^{12{\cdot}5}\, s^{-1}$),
ν_p auf die Pendelschwingung ($\nu_p \approx 10^{12{\cdot}5}\, s^{-1}$),
$J=$ Trägheitsmoment ($J=13{\cdot}84 \cdot 10^{-40}$ g $\cdot$ cm^2 bei CO),
$\Theta=$ einseitiger maximaler Winkelausschlag des Pendels $\left(\Theta \approx \frac{\pi}{6} \approx \frac{1}{2}\right)$.

Die Zustandsumme in der Gasphase wird dann

$$\sum\nolimits_g = \frac{V_g (2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} \cdot \frac{8\pi^2 JkT}{h^2}. \tag{18}$$

Dabei ist die intramolekulare Schwingung des CO vernachlässigt, weil sie noch wenig angeregt ist und weil wir sie ferner im adsorbierten

[5]) Aus dem Molvolumen V_m des flüssigen CO von $34{\cdot}4$ cm^3 nach der Formel

$$l^3 = \frac{V_m}{N_L} = \frac{34{\cdot}4}{6{\cdot}022 \cdot 10^{23}}.$$

Zustand ebenfalls nicht berücksichtigen wollen. Das ist zulässig, weil in b_0 nur der Quotient Σ_a^*/Σ_g eingeht. Um Σ_a^* in Gleichung (10) aus den Ausdrücken (13) bis (17) zu erhalten, denken wir uns das CO-Molekül am Adsorbens zunächst sehr locker gebunden und gehen dann allmählich zu immer festerer und steiferer Bindung über. Es ergeben sich dann der Reihe nach die Fälle:

(t^3, r) = 3 Translationsfreiheitsgerade + freie Rotation,
(t^3, p_r) = 3 Translationsfreiheitsgerade + Pendel-Rotation,
(t^2, s_n, r) = 2 Translationsfreiheitsgerade (tangential) + 1 Schwingung (normal) + freie Rotation,
(t^2, s_n, p_r) = 2 Translationsfreiheitsgerade (tangential) + 1 Schwingung (normal) + Pendel-Rotation,
(t^2, s_n, p_s) = 2 Translationsfreiheitsgerade (tangential) + 1 Schwingung (normal) + Pendel-Schwingung,
(s_t^2, s_n, r) = 2 Schwingungen (tangential) + 1 Schwingung (normal) + freie Rotation,
(s_t^2, s_n, p_r) = 2 Schwingungen (tangential) + 1 Schwingung (normal) + Pendel-Rotation,
(s_t^2, s_n, p_s) = 2 Schwingungen (tangential) + 1 Schwingung (normal) + Pendel-Schwingung.

Im Fall (t^3, r) wird also

$$b_0 = \frac{\Sigma_a^*}{\Sigma_g} \cdot \frac{V_g}{kT} = \frac{(\Sigma_t^3 \cdot \Sigma_r)_a}{(\Sigma_t^3 \cdot \Sigma_r)_g} \cdot \frac{V_g}{kT} = \frac{\frac{l^3 (2\pi m k T)^{3/2}}{h^3} \cdot \frac{8\pi^2 J k T}{h^2}}{\frac{V_g (2\pi m k T)^{3/2}}{h^3} \cdot \frac{8\pi^2 J k T}{h^2}} \cdot \frac{V_g}{kT} = \frac{l^3}{kT} = \frac{V_m}{RT}. \quad (19)$$

Die b_0-Werte der übrigen Fälle findet man auf demselben Wege. Die Endformeln sowie die sich für CO bei 650° K ergebenden Zahlenwerte, die im Rahmen der Arbeit von Schwab und Drikos interessieren, sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengestellt. Wegen der Ausgangsdaten für die numerische Rechnung siehe die Zusammenstellung der Bezeichnungen auf S. 121.

Aus der Tabelle erkennt man, daß, wie schon eingangs erwähnt wurde, die b_0-Werte sinken, wenn die adsorptive Bindung fester und steifer wird. Der Zahlenwert $b_0 = 10^{-7}$ (mm Hg)$^{-1}$ entspricht einer hohen Beweglichkeit in der adsorbierten Phase, nämlich zwei bis drei Translationsfreiheitsgeraden und praktisch freier Rotation. Das aber dürfte bemerkenswert sein; denn nach Schwab und Drikos (vgl. S. 246f. ihrer Arbeit) liegen die b_0-Werte der meisten katalytischen Reaktionen um 10^{-7} (mm Hg)$^{-1}$. Auch in dem von ihnen untersuchten

Fall	b_0-Werte		
	Formel	$dyn^{-1}\,cm^2$	$(mm\ Hg)^{-1}$
$t^3,\ r$	$\frac{V_m}{RT}$	$6{\cdot}4 \cdot 10^{-10}$	$8{\cdot}5 \cdot 10^{-7}$ **)
$t^3,\ p_r$	$\frac{\Theta^2}{4} \cdot \frac{V_m}{RT}$	$4{\cdot}0 \cdot 10^{-11}$	$5{\cdot}3 \cdot 10^{-8}$
$t^2,\ s_n,\ r$	$\frac{V_m}{l \nu_n \sqrt{2 \pi M R T}}$	$2{\cdot}9 \cdot 10^{-11}$ *)	$3{\cdot}9 \cdot 10^{-8}$
$t^2,\ s_n,\ p_r$	$\frac{\Theta^2}{4} \cdot \frac{V_m}{l \nu_n \sqrt{2 \pi M R T}}$	$1{\cdot}8 \cdot 10^{-12}$	$2{\cdot}4 \cdot 10^{-9}$
$t^2,\ s_n,\ p_s$	$\frac{l^2}{8 \pi^2 J \nu_n \nu_p^2} \cdot \sqrt{\frac{RT}{2 \pi M}}$	$2{\cdot}4 \cdot 10^{-12}$	$3{\cdot}2 \cdot 10^{-9}$
$s_t^2,\ s_n,\ r$	$\frac{N_L \cdot \sqrt{RT}}{\nu_t^2 \nu_n (2 \pi M)^{3/2}}$	$6{\cdot}0 \cdot 10^{-13}$	$8{\cdot}0 \cdot 10^{-10}$
$s_t^2,\ s_n,\ p_r$	$\frac{\Theta^2}{4} \cdot \frac{N_L \cdot \sqrt{RT}}{\nu_t^2 \nu_n (2 \pi M)^{3/2}}$	$3{\cdot}8 \cdot 10^{-14}$	$5{\cdot}0 \cdot 10^{-11}$
$s_t^2,\ s_n,\ p_s$	$\frac{1}{8 \pi^2 J \nu_t^2 \nu_n \nu_p^2} \cdot \left(\frac{RT}{2 \pi M}\right)^{3/2}$	$4{\cdot}9 \cdot 10^{-14}$	$6{\cdot}6 \cdot 10^{-11}$

*) SCHWAB und DRIKOS finden den 3·85fachen Wert, weil sie mit der Formel (3) rechnen und dort nur $\delta = 1 \cdot 10^{-8}$ cm verwenden, nicht wie in der Tabelle $l = 3{\cdot}85 \cdot 10^{-8}$ cm.

**) SCHWAB und DRIKOS geben $2{\cdot}2 \cdot 10^{-7}$ $(mm\ Hg)^{-1}$ an, doch muß bei ihnen ein Druckfehler vorliegen, da 1 mm $Hg = 1333$ dyn/cm² beträgt.

Fall der CO-Oxydation an CuO müssen die CO-Moleküle eine hohe Beweglichkeit am Kontakt besitzen; denn schon bei $b_0 = 10^{-7}$ $(mm\ Hg)^{-1}$ muß man mehrere an der Reaktion beteiligte Freiheitsgerade annehmen, wenn man die beobachtete Oxydationsgeschwindigkeit mit der abgeschätzten Kontaktoberfläche verstehen will. Da nun aber diese auf keinen Fall größer sein kann und auch eine noch größere Zahl von an der Reaktion beteiligten Freiheitsgeraden ausscheidet, so kann b_0 nicht kleiner sein, als von SCHWAB und DRIKOS abgeschätzt wurde.

Braunschweig, Institut für Motorenforschung der Luftfahrtforschungsanstalt Hermann Göring.

Studien zum RAMAN-Effekt.

Mitteilung 142: Stickstoffkörper XXVI: Pyridin und Homologe.

Von

E. Herz, L. Kahovec und K. W. F. Kohlrausch.

(Mit 1 Abbildung im Text.)

(Eingegangen am 23. 12. 42.)

Es werden die mit großer Dispersion aufgenommenen RAMAN-Spektren von Pyridin, 2- und 3-Methylpyridin, 2, 4- und 2, 6-Dimethylpyridin, 2, 4, 6-Trimethylpyridin sowie die Ergebnisse von Polarisationsmessungen in den Spektren aller dieser Substanzen mitgeteilt. Die Analyse dieser Spektren wird durch den Vergleich mit den bereits gut untersuchten und analysierten analogen Benzolderivatspektren ermöglicht. Im speziellen Fall der Methylpyridine (α-, β-Picolin) wird aus der Analyse der Schluß gezogen, daß die bisher bekannten Spektren wahrscheinlich noch nicht den homogenen Stoffen entsprechen, die verwendeten Präparate vielmehr in nicht geringem Ausmaß Beimengungen von derzeit noch unbekannter Natur enthalten. — Der spektrale Unterschied zwischen der Base und ihrem Hydrochlorid wird auf die Verschiedenheit des mesomeren Verhaltens beider Substanzen zurückgeführt.

Schon vor 7 Jahren wurden von dem einen von uns[1]) aus dem Schwingungsspektrum Aussagen über die Struktur des Pyridins abgeleitet. Es wurde damals der Schluß gezogen, daß es sich beim Pyridin nicht um eine KEKULÉ-Form mit drei lokalisierbaren Doppelbindungen, sondern um einen in den Bindungen ausgeglichenen Ring mit der Symmetrie C_{2v} handeln müsse.

Die Frage wurde dann neuerlich aufgegriffen einerseits von LECOMTE[2]), der auch α- und β-Picolin in den Kreis der Betrachtung zog und sich bei seinen Überlegungen vorwiegend auf die für niedere Symmetrie zu erwartenden Koinzidenzen im Streu- und Absorptionsspektrum stützte, andererseits von MANZONI[3]), der diese Betrachtungen auch auf 2, 4- und 2, 6-Dimethylpyridin (Lutidin) sowie auf 2, 4, 6-Trimethylpyridin (symmetrisches Collidin) erweiterte. Grundsätzlich Neues wurde von diesen Autoren nicht abgeleitet.

---

[1]) K. W. F. KOHLRAUSCH, Z. physik. Chem. (B) **30** (1935) 305. [2]) J. LECOMTE, J. Physique Radium **9** (1938) 512. [3]) R. MANZONI-ANSIDEI, Boll. sci. Fac. chim. industr. Bologna **1** (1940) 137, 184.

Die bisherige Behandlung des Themas „Pyridin und Homologe“ erscheint nun in zweifacher Hinsicht ergänzungsbedürftig: Erstens kann die Analyse der Spektren heute viel weiter getrieben werden deshalb, weil die Spektren der analog gebauten Homologen des Benzols in neueren Untersuchungen weitgehend geklärt wurden (vgl. bezüglich Benzol und Toluol KOHLRAUSCH-WITTEK[4]), bezüglich Xylol und Mesitylen HERZ-KOHLRAUSCH[5])). Zweitens sind die experimentellen Grundlagen verbesserungsfähig: Polarisationsmessungen im RAMAN-Spektrum waren nachzutragen, und auch von gut durchexponierten Aufnahmen mit größerer Dispersion waren ergänzende Feststellungen zu erwarten. Über die Ergebnisse solcher Beobachtungen und die sich daran anschließende Analyse der Spektren wird in der vorliegenden Mitteilung berichtet.

Experimenteller Teil.

1. Pyridin C_5H_5N.

Ein käufliches Präparat wurde dreimal bei vermindertem Druck destilliert. $Kp._{74}$ 58·5°; hierauf wurde es mit Aktivkohle in der Wärme geschüttelt und neuerdings dreimal bei vermindertem Druck destilliert. Das RAMAN-Rohr wurde unter Kühlung evakuiert und abgeschmolzen. Es wurden mit großer Dispersion drei Aufnahmen gemacht: A 76, m. F., $t=37$; A 80, m. F. C., $t=37$; A 77, o. F., $t=24$. Das so erhaltene Streuspektrum wurde mit den von KOHLRAUSCH-PONGRATZ[6]), KRISHNAMURTI[7]), ANANTHAKRISHNAN[8]) angegebenen zu einem gemittelten Streuspektrum zusammengezogen, das mit Rücksicht auf die Wichtigkeit des Stammkörpers in Tabelle 1 wiedergegeben ist. In dieser bedeuten I_1 und I_2 die auf der ungefilterten ($Hgk+Hge$-Erregung) und gefilterten (Hge-Erregung) Aufnahme geschätzten Intensitäten; der Zahlenindex gibt an, auf wieviel Platten die Linie gemessen wurde. Man beachte, daß die Linie Nr. 13 und 54 nur von ANANTHAKRISHNAN, Nr. 73 bis 76 nur von KRISHNAMURTI gefunden wurden.

[4]) K. W. F. KOHLRAUSCH und H. WITTEK, S.-B. Akad. Wiss. Wien **150** (1941) 75; Mh. Chem. **74** (1941) 1. [5]) E. HERZ und K. W. F. KOHLRAUSCH, Mh. Chem., im Druck. [6]) K. W. F. KOHLRAUSCH und A. PONGRATZ, Ber. dtsch. chem. Ges. **67** (1934) 1465. [7]) P. KRISHNAMURTI, Indian J. Physics **6** (1931) 401. [8]) R. ANANTHAKRISHNAN, Proc. Ind. Acad. Sci. **3** (1936) 52.

Tabelle 1. Pyridin, Streuspektrum.

Nr.	ν	I_1	I_2	Zuordnung	Nr.	ν	I_1	I_2	Zuordnung
1	24435	$3\,d_3$	—	$q - 2953$	43	22288	7_3	7_3	$e - 650$
2	24399	$2\,d_3$	—	$q - 2989$	44	22254	0_3	—	$k - 2451$
3	24366	$1\,d_2$	—	$q - 3022$	45	22228	00_1	0_2	$e - 710$ (?)
4	24355	1_3	—	$q - 3033$	46	22189	—	0_2	$e - 749$
5	24335	6 b	—	$q - 3053$; *Hg*	47	22126	—	0_3	$e - 812$
6	24319	0_2	—	$q - 3069$	48	22050	$3\,b_4$	3_3	$e - 888$; ($k - 2655$
7	24298	$6\,sb_3$	—	$p - 3055$	49	22006	5_3	5_3	$f - 989$
8	24282	0_2	—	$p - 3071$	50	21965	3_2	3_1	$f - 1030$
9	24261	0_2	—	$p - 3092$	51	21958	3_2	3_1	$e - 980$
10	24236	$5\,b_3$	—	$o - 3057$	52	21949	$15\,s_3$	$15\,s_3$	$e - 989$
11	24210	$^1/_{2_2}$	—	$q - 3178$	53	21909	$15\,s_3$	$15\,s_3$	$e - 1029$
12	24180	00_1	—	$p - 3173$	54	21897	—	0_1	$e - 1041$ (?)
13	24158	00_1	—	$o - 3135$	55	21884	0_1	0_1	$e - 1054$ (?)
14	24101	1_4	—	$k - 604$	56	21866	2_3	2_3	$e - 1072$
15	24052	$3\,d_4$	—	$k - 653$	57	21835	1_3	—	$k - 2870$
16	23966	00_3	0_1	$e + 1028$	58	21794	$2\,b_4$	$^1/_{2_3}$	$k - 2911$; $e - 1144$
17	23928	$^1/_{2_1}$	0_1	$e + 990$	59	21754	1_4	—	$k - 2951$
18	23909	0_2	—	$i - 607$	60	21720	5_4	4_3	$k - 2985$; $e - 1218$
19	23864	$^1/_{2_3}$	—	$i - 652$	61	21681	1_3	—	$k - 3024$
20	23822	$^1/_{2_4}$	—	$k - 883$	62	21672	$^1/_{2_2}$	—	$k - 3033$
21	23763	0_4	—	$k - 942$ (?)	63	21652	$8\,b_1$	—	$k - 3053$
22	23726	2_2	—	$k - 979$	64	21637	$^1/_{2_2}$	—	$k - 3068$
23	23714	$12\,s_4$	—	$k - 991$	65	21616	$^1/_{2_3}$	—	$k - 3089$
24	23676	$11\,s_4$	—	$k - 1029$	66	21562	2_4	—	$k - 3143$; $i - 2954$
25	23661	00_2	—	$k - 1044$	67	21532	1_4	—	$k - 3173$
26	23640	0_4	—	$k - 1065$	68	21500	1_2	1_2	$e - 1438$
27	23591	$0\,d_3$	0_1	$e + 653$	69	21460	$5\,sb_4$	$4\,s_3$	$i - 3056$; $e - 1478$
28	23560	$0\,d_4$	—	$k - 1145$	70	21368	7_3	7_3	$e - 1570$
29	23525	$6\,s_4$	—	$i - 991$	71	21358	7_2	7_2	$e - 1580$
30	23487	7 d	—	$k - 1218$ (i)	72	21342	3_2	3_2	$e - 1596$
31	23345	—	0_1	$e + 407$	73	20570	$^1/_{2_1}$	—	$e - 2368$
32	23298	0_4	—	$i - 1218$	74	20486	0_1	—	$e - 2452$
33	23266	0_3	—	$k - 1439$	75	20287	0_1	—	$e - 2651$
34	23222	1_4	—	$k - 1483$	76	20075	0_1	—	$e - 2863$
35	23134	3_4	—	$k - 1571$	77	20027	$^1/_{2_2}$	—	$e - 2911$
36	23124	3_4	—	$k - 1581$	78	19985	1_2	1_1	$e - 2953$
37	23108	1_2	—	$k - 1597$	79	19947	$^1/_{2_2}$	$^1/_{2_1}$	$e - 2991$
38	22564	00_3	—	$e - 374$	80	19992	$^1/_{2_1}$	$^1/_{2_1}$	$e - 3026$
39	22534	2_3	1_3	$e - 404$	81	19883	$10\,b_3$	$8\,b_3$	$e - 3055$
40	22433	00_1	00_2	$g - 606$	82	19795	1_1	$^1/_{2_1}$	$e - 3143$
41	22386	0_2	0_2	$g - 653$; $f - 609$	83	19757	0_1	—	$e - 3181$
42	22336	4_1	4_3	$e - 602$; ($k - 2370$)	84	17658	2_1	—	$c - 650$

Das aus Tabelle 1 auf Grund der dort angegebenen Zuordnung abgeleitete Raman-Spektrum ist in Tabelle 3 den Ultrarotmessungen von Lecomte[2]) und Coblentz[9]) gegenübergestellt; mit ○ bezeich-

[9]) W. W. Coblentz, Carnegie Inst. 1905. Diese Messungen erfassen auch den Frequenzbereich 1400 bis 3000 cm^{-1}, für den bei Lecomte Angaben fehlen; auch scheinen sie mit größerer Dispersion durchgeführt zu sein und stimmen in den Frequenzwerten besser mit dem Raman-Spektrum überein.

nete Frequenzstellen liegen außerhalb des Meßbereiches. Die Angaben für den Depolarisationsfaktor ϱ stammen von den in Tabelle 2 zusammengestellten neuen Messungen (ϱ_1), von unveröffentlichten Beobachtungen von A. W. REITZ (ϱ_2) und von halbquantitativen Bestimmungen von VENKATESWARAN[10]); die Liniennumerierung in Tabelle 2 stimmt mit jener von Tabelle 3 überein. Der Polarisationszustand von Linie 10, die ihre Hauptintensität der Überdeckung mit der hochpolarisierten Linie $g-990$ verdankt, muß als unbekannt gelten.

Tabelle 2. Pyridin, ϱ-Messung.

						Einzelmessungen			
						Pl. 581, $t=36$		Pl. 582, $t=48$	
Nr.	$\Delta\nu$	i_σ	i_π	ϱ	I	ϱ	I	ϱ	I
2	405 (3/2)	00	00	0·72	6	—	—	0·72	6
3	605 (4)	3 1/2	3	0·73	12	0·72	13	0·74	11
4	652 (7)	6	5 1/2	0·76	27	0·74	27	0·77	26
5	710 (0)	0	—	—	—	—	—	—	—
7	812 (0)	00	—	—	—	—	—	—	—
10	886 (2)	4	0	[0·42]	[9]	[0·42]	[9]	[0·42]	[8]
14	990 (15)	12	5 1/2	0·05	173	0·05	176	0·05	171
15	1029 (15)	11	5	0·05	134	0·05	133	0·05	136
19	1144 (1)	1	1/2	0·76	8	0·78	8	0·75	8
20	1218 (7)	6 1/2	6 1/2	0·72	28	0·65	27	0·78	28
23	1438 (1)	00	—	p ?	2	—	—	p ?	2
24	1480 (4 s)	3	—	p	4	p	4	p	4
25	1570 (7)								
26	1580 (7)	7	7	0·71	27	0·69	27*	0·73	27*
27	1596 (3)								
39	3054 (8 b)	8	3	0·36	82	0·41	86	0·30	79
42	3143 (2)	1	0	p	10	—	—	p	10

In Tabelle 3 ist der Sicherheit der RAMAN-Linien Nr. 1, 5, 6, 7 und insbesondere 12, 17, 30, 32 geringeres Gewicht zuzubemessen. In der Spalte neben der fortlaufenden Nummer ist unter Vorwegnahme des späteren Analysenergebnisses die vorgeschlagene Zuordnung zu den Schwingungsformen eingetragen. Unter Γ_i, ω_i sind wie üblich Ketten-, unter γ, δ, ν sind CH-Schwingungen verstanden.

An **Pyridinhydrochlorid** wurde von KRISHNAMURTI[7]) (I: 36%ige wässerige Lösung) und von BERNSTEIN-MARTIN[11]) (II: 40%ige wässerige Lösung) beobachtet; wenn auch die Übereinstimmung in

[10]) S. VENKATESWARAN, Philos. Mag. **15** (1933) 263. [11]) H. J. BERNSTEIN und W. H. MARTIN, Trans. Roy. Soc. Canada **31**/III (1937) 95.

Tabelle 3. Pyridin (Vergleichstabelle).

Nr.		Ultrarot		Raman			
		Lecomte	Coblentz	$\Delta\nu$	ϱ_1	ϱ_2	ϱ_3
1	Γ_1	○	○	374 (00)			
2	Γ_2	○	○	405 (1 $^1/_2$)	0·72		
3	$\omega_{1,2}$	605 (st)	○	605 (4)	0·73	dp	0·7
4	γ_5	—	○	652 (7)	0·76	dp	0·8
5	γ_4	708 (st)	○	710 (0)			
6	γ_1	746 (st)	752 (5)	749 (0)			
7	$2\,\Gamma_2$	811 (?)	806 ($^1/_2$)	812 (0)			
8	—	—	840 (1)	—			
9	—	—	854 ($^1/_2$)	—			
10	$\gamma_{2,3}$	890 (s)	886 (1)	886 (1)	[0·42]	[0·50]	
11	—	—	922 ($^1/_2$)	—			
12	—	—	950 (1)	942 (0 ?)			
13	ω_4' ?	—	—	980 (3)			
14	ω_4	984 (st)	992 (5)	990 (15)	0·05	0·04	0·1
15	ω_3	1020 (st)	1030 (3)	1029 (15)	0·05	0·04	0·2
16	—	—	—	1043 (0)			
17	—	1052 (s)	—	1054 (0 ?)			
18	δ_5	—	1070 (1)	1069 (2)			
19	δ_4	1125 (s)	1140 (3)	1144 ($^1/_2$)	0·76	0·67	
20	δ_3	1190 (s)	1210 (3)	1218 (7)	0·72	0·75	0·6
21	δ_2	—	1290 (1)				
22	δ_1	—	1370 (1)				

Nr.		Ultrarot		Raman			
		Lecomte	Coblentz	$\Delta\nu$	ϱ_1	ϱ_2	ϱ_3
23	ω_5	○	1440 (7)	1438 (1)			
24	ω_6	○	1482 (7)	1480 (4 s)	p	p ?	
25	—	—	—	1570 (7)			
26	$\omega_{7,8}$	○	1600 (5)	1580 (7)	0·71	dp	0·8
27	ω_9 ?	—	—	1596 (3)			
28	—	○	1725 ($^1/_2$)	—			
29	—	○	1924 (2)	—			
30	—	○	—	2368 ($^1/_2$?)			
31	—	○	—	2451 (0)			
32	—	○	—	2651 (0 ?)			
33	$2\,\omega_5$	○	—	2868 (1)			
34	—	○	—	2911 (1)			
35	$2\,\omega_6$	○	—	2952 (1)			
36		○	—	2988 (1)			
37	ν_1	○	—	3023 (1)			
38	bis	○	—	3031 ($^1/_2$)	—	—	0·8
39	ν_5	○	—	3054 (8 b)	0·36	—	0·4
40		○	3075 (5)	3069 ($^1/_2$)			
41	—	○	—	3090 ($^1/_2$)			
42	$2\,\omega_{7,8}$	○	—	3143 (2)	p		
43		○	—	3175 (1)			

den Einzelheiten zu wünschen übrig läßt, ist das Ergebnis in den Hauptzügen doch gleichartig:

I: 396 (0); — ; — ; 613 (1); 641 (2); — ; — ; 1010 (8); 1056 (1);
II: 396 (3); 516 (1); 569 (1); — ; 638 (2); 870 (1); 952 (0); 1013 (10); 1066 (1);
I: — ; — ; 1206 (2); 1253 (1); — ; — ; 1563 (0 b; 1578 (2);
II: 1135 (1); 1189 (1); 1218 (2); — ; 1347 (1); 1500 (2); — ; 1582 (2);
I: 2976 (0); — ; 3103 (3).
II: — ; 3035 (5); 3095 (5).

Die eigenen Beobachtungen am kristallisierten Hydrochlorid, das durch Eindampfen einer Lösung von reinem Pyridin und konzentrierter Salzsäure im Vakuum bei etwa 50° bis 60° Badtemperatur erhalten und zweimal aus absolutem Alkohol mit Aktivkohle umkristallisiert wurde[12]), ließen leider nur die stärkste Linie 1009 (4) mit Sicherheit erkennen und messen.

2. 2, 4, 6-Trimethylpyridin (symm. Collidin) $C_5NH_2(CH_3)_3$.

Nachdem ein von Heyl bezogenes Präparat (mit der Bezeichnung „reinst“!) sich trotz der üblichen Vorbehandlung als völlig verunreinigt — unter anderem durch 2, 4- und 2, 6-Dimethylpyridin — erwiesen hatte, konnte dank dem Entgegenkommen von Prof. Dr. F. v. Wessely (Wien) ein unter dessen Aufsicht synthetisch hergestelltes Präparat spektroskopiert werden. Es zeigte nach zweimaliger Vakuumdestillation den $Kp._{18}$ 74·6°, $Kp._{760}$ 169·5° bis 170·5° (Lit. 172°), ferner $n_{D, 18°} = 1·4960$. Aufnahmen mit großer Dispersion: A 148,

Tabelle 4. 2, 4, 6-Trimethylpyridin.

Nr.	Manzoni	Graz		Nr.	Manzoni	Graz	
1	205 (2 d)	204 (5 sb)	± *e*	15	1381 (4)	1383 (5)	*k, e*
2	237 (2 d)	236 (3 b)	*k, e*	16	1407 (1)	1408 (1/2)	*k, e*
3	284 (2 d)	283 (4 sb)	*k,* ± *e*	17	1440 (1/2)	1439 (1/2)	*k, e*
4	515 (2)	517 (3 s)	*k, f,* ± *e*	18	1568 (3 d)	1569 (4)	*k, e*
5	—	532 (1/2)	*k, e*	19	1608 (2)	1608 (3)	*k, e*
6	542 (2)	542 (5 s)	*k, i,* ± *e*	20	—	2642 (0)	*k*
7	590 (5)	590 (12 s)	*k, i, g, f,* ± *e*	21	—	2723 (0)	*k*
8	990 (5)	993 (12 s)	*k, i, g, f, e*	22	2858 (1 d)	2856 (1/2)	*k, e*
9	—	1035 (0)	*k, e*	23	2918 (2 d)	2919 (10 sb)	*k, i, e*
10	—	1060 (0)	*k, e*	24	—	2954 (1/2)	*k*
11	1102 (1 d)	1102 (00)	*e*	25	—	2980 (1/2)	*k*
12	1156 (1)	1159 (1)	*k, e*	26	3036 (1 d)	3037 (3 b)	*k, i*
13	1316 (4)	1316 (6 s)	*k, i, e*	27	—	3086 (1 ?)	*k, i*
14	—	1371 (1)	*k, e*				

[12]) Fp. 130° nach vorherigem Sintern. Analyse: *HCl* gefunden 32·35%, berechnet 31·60%. Aufnahme am Kristallpulver F_1 581, $t = 71$; F_2 288, $t = 51$.

m. F., $t=37^1/_2$; A 147, m. F., $t=56$; A 147, m. F. C., $t=26$; Zahl der Streulinien: $n=63$. Das aus ihnen abgeleitete RAMAN-Spektrum ist in Tabelle 4 den Angaben MANZONIS[3]) gegenübergestellt.

Die Übereinstimmung in den Frequenzwerten ist, wie in den meisten Fällen, in denen Messungen der Laboratorien Bologna und Graz verglichen werden konnten, sehr gut. Es muß dies deshalb betont werden, weil die weiter unten auftretenden Unstimmigkeiten dann offenbar nicht auf die Verschiedenartigkeit der verwendeten Spektrographen und ihrer Eichung zurückführbar sind. Daß unsere stärker exponierten und mit größerer Dispersion (Länge des Spektrums von *Hgk* bis *Hgd* ~ 99 mm, von *Hge* bis *Hgd* ~ 51 mm) gewonnenen Aufnahmen mehr Einzelheiten zeigen, ist nicht verwunderlich. Bezüglich der Intensitätsschätzungen ist allerdings anzumerken, daß (man vergleiche etwa Linie Nr. 1, 2, 3 oder 22, 23, 26) unsere Aufnahmen entweder „härter" sind[13]), d. h. die Intensitätsunterschiede stärker betonen, oder daß subjektive Unterschiede mitspielen.

Ultrarotmessungen scheinen gerade in diesem Fall, wo sie wegen der hohen Pseudosymmetrie des Moleküles von besonderem Interesse wären, zu fehlen. Die Ergebnisse der Polarisationsmessungen sind in Tabelle 5 zusammengestellt.

Tabelle 5. 2, 4, 6-Trimethylpyridin, Polarisationsmessung.

				Mittelwerte		Einzelwerte			
						Pl. 642, $t=62^1/_2$		Pl. 643, $t=73$	
Nr.	$\Delta\nu$	i_π	i_σ	ϱ	I	ϱ	I	ϱ	I
1	204 (5 sb)	4	$3^1/_2$	0·97	55	0·95	49	1·00	61
2	236 (3 b)	3	$^3/_2$	*p*?	—	—	—	—	—
3	283 (4 sb)	4	3	0·86	32	0·75	32	0·97	32
4	517 (3)	2 d	1 d	*p*?	—	—	—	—	—
6	542 (5 s)	$4^1/_2$	4	0·81	40	0·77	43	0·85	38
7	590 (12 s)	9	2	0·11	105	0·13	103	0·10	108
8	993 (12 s)	10	2	0·09	83	0·09	80	0·10	87
11	1102 (0)	$^1/_4$	$^1/_4$	*dp*?	—	—	—	—	—
12	1159 (1)	1 d	$^1/_2$ d	0·61	10	0·52	13	0·71	9
13	1316 (6 s)	6	$^3/_2$	0·21	31	0·23	32	0·19	31
15	1383 (5)	7	$^5/_2$	0·36	52*	0·39	52*	0·33	52*
17	1439 ($^1/_2$)	$^3/_2$ d	1 d	*dp*?	—	—	—	—	—
18	1569 (4)	3	3	0·87	23	0·84	25	0·90	21
19	1608 (3)	3	$2^1/_2$	0·80	13	0·83	13	0·76	13
24	2919 (10 b)	6	$^1/_4$	*p*	—	—	—	—	—

[13]) Das hängt von der Eigenart des Spektrographen sowie von der Plattenemulsion und ihrer Entwicklung ab.

Collidinhydrochlorid wurde aus Collidin und Salzsäure durch Abdampfen auf dem Wasserbad hergestellt; das Salz wurde aus absolutem Alkohol mit Aktivkohle zweimal umkristallisiert. Es sublimierte in Übereinstimmung mit Literaturangaben ohne wesentliche Zersetzung und ohne zu schmelzen oberhalb 200°. Aufnahmen am Kristallpulver: F_1 577, $t = 57$; F_2 288, $t = 48$. Schwache Spektren; der Frequenzbereich unter 400 cm^{-1} ist verdeckt. Das Ergebnis I wird mit MANZONIS[3]) Messungen an methylalkoholischer Lösung II verglichen[14]).

I: 528 (1) (*e*); — ; 602 (3) (*k*, *e*); 994 (4) (*k*, *f*, *e*); — ; 1100 ($^1/_2$) (*e*);
II: 531 (2) ; 560 (3); 590 (4) ; 1000 (2) ; 1033 (2); — ;

I: 1333 (2); 1405 (4) (*k*, *e*); — ; 1542 (0?) (*e*); 1628 (2) (*e*); 2912 (4) (*k*).
II: 1329 (2); 1388 (2) ; 1445 (1); — ; 1636 (2) ; 2929 (2d) .

Die offenbar auf den verschiedenen Aggregatzustand zurückzuführenden spektralen Unterschiede sind nicht unbeträchtlich.

3. 2, 4-Dimethylpyridin (α, γ-Lutidin) $C_5NH_3(CH_3)_2$.

Ein Heylsches Präparat wurde dreimal im Vakuum destilliert. $Kp._{13}$ 48·2° bis 48·4°, $Kp._{760}$ 157° bis 158° (Lit. 157°, 159°), $n_{D,19} \sim 1·500$ (Lit. $n_{D,14} = 1·5033$). Aufnahmen mit großer Dispersion: A 87, m. F., $t = 45^1/_2$; A 88, o. F., $t = 30$; A 104, m. F. C., $t = 36$; 109 Streulinien.

Tabelle 6 vereinigt die Beobachtungen MANZONIS an der methylalkoholischen Lösung des Hydrochlorids und an der Base sowie die eigenen Ergebnisse. Nicht eingetragen sind bei den letzteren die zusätzlichen Linien 717 (4s), 1095 ($^1/_2$), 1578 (1), die wir einer Verunreinigung durch α, α'-Lutidin zuschreiben, das die entsprechenden Linien (vgl. Tabelle 8) bei 717 (10s), 1093 (4), 1578 (6) aufweist. — Die Polarisationsmessungen sind in Tabelle 7 zusammengestellt.

---

14) G. B. BONINO und R. MANZONI-ANSIDEI, Mem. Acc. Sci. Bologna IX/1, 1933/34, haben bereits vor vielen Jahren Beobachtungen an Pyridin, Pyridinhomologen und deren Hydrochloriden mitgeteilt. In bezug auf die letzteren ist nicht klar ersichtlich, ob es sich bei MANZONIS letzten Angaben (R. MANZONI-ANSIDEI, Boll. sci. Fac. chim. industr. Bologna 1 (1940) 184) um Neuaufnahmen oder um Neuausmessungen der alten Aufnahmen handelt. Jedenfalls sind die mitgeteilten Hydrochloridspektren in beiden Fällen nahezu identisch.

Tabelle 6. 2, 4-Dimethylpyridin und -Hydrochlorid.

Nr.	+ *HCl*	Manzoni	Graz	
1	—	—	197 (6 sb)	*f*, ± *e*
2	—	—	224 (7 sb)	*k*, ± *e*
3	—	285 (1 d)	282 (5 b)	*k*, ± *e*
4	—	—	408 (1)	*k*, *e*
5	—	—	438 ($^1/_2$)	*k*, *e*
6	—	519 (3)	518 (6)	*k*, *i*, *f*, ± *e*
7	—	536 (1)	536 (3)	*k*, *f*, *e*
8	547 (2)	557 (4)	558 (10 s)	*k*, *i*, *f*, ± *e*
9	—	—	727 ($^1/_2$)	*k*, *e*
10	751 (2)	753 (5)	754 (15 s)	*k*, *i*, *g*, *f*, ± *e*
11	—	—	822 (0)	*k*, *e*
12	—	—	880 (00)	*k*, *e*
13	—	—	916 ($^1/_2$)	*k*, *e*
14	—	—	978 ($^1/_2$)	*k*, *e*
15	1010 (3 d)	996 (5)	996 (12 s)	*k*, *i*, *g*, *f*, *e*
16	—	—	1038 (0)	*k*, *e*
17	—	—	1070 ($^1/_2$)	*k*, *e*
18	—	1116 (1)	1112 (1)	*k*, *e*
19	—	—	1164 (0)	*k*, *e*
20	—	—	1230 (0 b)	*k*, *e*
21	1286 (1)	1272 (4)	1267 (5)	*k*, *i*, *f*, *e*
22			1273 (5)	*k*, *i*, *e*
23	—	1292 (1)	1292 (1)	*k*, *e*
24	—	1369 (3 d)	1373 (4 b)	*k*, *f*, *e*
25	1389 (2)	1392 (2 d)	1392 (3 b)	*k*, *e*
26	—	—	1432 ($^1/_2$)	*k*, *e*
27	1461 (2)	1445 (1)	1449 ($^1/_2$ b)	*k*, *e*
28	—	—	1479 ($^1/_2$ b)	*k*, *e*
29	—	1560 (2 d)	1564 (3)	*k*, *f*, *e*
30	—	1602 (3)	1604 (5)	*k*, *f*, *e*
31	1634 (2)	—	—	
32	—	—	2724 ($^1/_2$?)	*k*
33	2938 (2 d)	2924 (3 d)	2922 (9 sb)	*q*, *p*, *o*, *k*, *i*, *e*
34	—	—	2959 (00 ?)	*k*
35	—	3043 (2 d)	3036 (3 b)	*q*, *o*, *k*, *i*
36	—		3057 (3 b)	*q*, *p*, *o*, *k*, *i*, *e*

Nun ist die Übereinstimmung unserer und Manzonis Messungen schon geringer: Zwar stimmen die von beiden Stellen beobachteten Hauptlinien in den Frequenzwerten wieder gut überein; jedoch ist das Fehlen der starken Linien Nr. 1 und 2 bei Manzoni ganz unverständlich, und ob die von uns gefundenen zusätzlichen 15 schwachen Linien durchwegs durch die stärkere Exposition und größere Dispersion erklärbar sind und nicht vielleicht Verunreinigungen unbekannter Art sich in ihnen bemerkbar machen, läßt sich kaum direkt entscheiden. Ein Teil von ihnen paßt allerdings recht gut zu dem zu erwartenden spektralen Typus eines Dimethylpyridins (vgl. die Diskussion zu Abb. 1).

Tabelle 7. 2, 4-Dimethylpyridin (Polarisation)

				Mittelwerte		Einzelmessungen			
						Pl. 591, $t = 36$		Pl. 592, $t = 42$	
Nr.	$\Delta\nu$	i_π	i_σ	ϱ	I	ϱ	I	ϱ	I
1	197 (6 b)	4 b	3 b	0·87	39	1·04	36	0·71	42
2	224 (7 sb)	4 b	3 b	0·76	46	0·86	44	0·66	48
3	282 (5 b)	3 b	2 b	1·13	21	0·91	19	(1·35)	23
6 7	518 (6) 536 (3)	5 b	3 b	0·55	26	0·56	25	0·54	26
8	558 (10)	10	4	0·39	53	0·39	52	0·39	55
10	754 (15)	15	3	0·16	59	0·17	59*	0·15	59*
15	996 (12)	15	2	0·11	63	0·11	62	0·10	64
18	1112 (1)	1 b	1	0·75	8	0·66	7	0·83	8
21 22	1267 (5) 1273 (5)	10	1	0·16	34	0·14	32	0·17	36
24 25	1373 (4 b) 1392 (3 b)	7 b	5 b	0·48	26	0·50	26	0·45	26
26 27 28	1432 (1/2) 1449 (1/2) 1479 (1/2)	2 ssb	1 ssb	0·70	9	0·66	11	0·74	7
29	1564 (3)	4	3	0·86	12	0·86	14	0·85	9
30	1604 (5)	5	4	0·70	17	0·68	16	0·73	18
33	2922 (9 sb)	10	—	p	—	p	—	p	—
35 36	3036 (3 b) 3057 (3 b)	7 b	2 b	p	—	p	—	p	—

4. 2, 6-Dimethylpyridin (α, α'-Lutidin) $C_5NH_3(CH_3)_2$.

Heylsches Präparat, dreimalige Vakuumdestillation. Kp.$_{16}$ 50·0°; Kp.$_{760}$ 140° bis 141° (Lit. 142·5°), $n_{D, 19} = 1·4975$. Aufnahmen mit großer Dispersion: A 85, m. F., $t = 40$; A 86, m. F. C., $t = 27$. 73 Streulinien, aus denen das in Tabelle 8 zusammen mit Manzonis Messungen an der Base und an dem in Methylalkohol gelösten Hydrochlorid angegebene Raman-Spektrum abgeleitet wurde. Die zugehörigen Polarisationsbeobachtungen enthält Tabelle 9.

Als auffällige Unterschiede gegenüber Manzoni ist wieder das Fehlen der tiefen Frequenzen Nr. 1 und 2 festzustellen sowie das Verhalten der Linien Nr. 5, 10, 14, 17, die in unserem Spektrum viel schwächer oder gar nicht auftreten. Einen Teil dieser Unstimmigkeiten glauben wir mit verschieden starker Verunreinigung durch das fast gleich hoch siedende β-Picolin erklären zu können, dessen intensivste Linien (vgl. Tabelle 10) 218 (8), 535 (7), 800 (12), 1038 (16), 1220 (7), soweit sie nicht mit Lutidinlinien zusammenfallen, als zusätzliche Linien Nr. 10, 14, 17 in dessen Spektrum zum Vorschein kommen. Das Auftreten der Linie 5 bleibt unerklärt.

Tabelle 8. 2, 6-Dimethylpyridin und -Hydrochlorid.

Nr.	+ HCl	Manzoni	Graz		Nr.	+ HCl	Manzoni	Graz	
1	—	—	198 (5 sb)	± e	16	—	—	1156 (0)	k,
2	—	—	210 (2 sb)	e	17*	—	1217 (1 d)	—	
3	295 (1)	289 (2 d)	288 (4 b)	k, ± e	18	1290 (2)	1260 (2)	1263 (6)	k,
4	—	—	426 (0)	e	19			1277 (5)	k,
5*	—	515 (1)	—		20	1383 (1 d)	1373 (3)	1373 (6)	k,
6	533 (2)	534 (2)	538 (5)	k, f, ± e	21	—	—	1401 (00)	k,
7	553 (2)	553 (2)	556 (6)	k, i, f, ± e	22	1440 (1)	1455 (0)	1434 (1 b)	e
8	718 (4)	718 (4)	717 (10 s)	k, i, g, f, ± e	23	—	1574 (2½)	1578 (6)	k,
9	—	—	774 (00)	k, e	24	—	1597 (2 d)	1599 (4)	k,
10*	—	801 (3)	803 (00)	k, e	25	1627 (1)	—	—	
11	—	—	885 (½ b)	k, e	26	—	—	2737 (00)	k
12	—	—	960 (0)	k, e	27	2934 (2 d)	2927 (2 d)	2921 (7 b)	k,
13	1014 (3)	996 (5)	996 (10)	k, i, g, f, e	28	—	—	2954 (00)	k
14*	—	1041 (1 d)	1044 (0 ?)	k, e	29	—	—	3006 (00)	k
15	—	1092 (2)	1093 (4)	k, f, e	30	—	3054 (2 d)	3063 (4 sb)	k,

Tabelle 9. 2, 6-Dimethylpyridin (Polarisation).

				Mittelwerte		Einzelmessungen			
						Pl. 579, $t = 34^1/_2$		Pl. 580, $t = 47^1/_2$	
Nr.	$\Delta\nu$	i_π	i_σ	ϱ	I	ϱ	I	ϱ	I
1	198 (5 sb)	6 b	6 b	0·78	84	0·81	87	0·71	78
2	210 (2 sb)								
3	288 (4 b)	3	3	1·07	29	1·06	29	1·09	28
4	426 (0)	1	¼	—	—	—	—	—	—
6	538 (5)	7 b	5 b	0·51	59*	0·51	59*	0·51	59*
7	556 (6)								
8	717 (10)	10 s	3	0·10	94	0·10	94	0·11	93
9	774 (00)	00	—	—	—	—	—	—	—
11	885 (½ b)	1 b	0	0·71	9	0·68	9	0·77	8
13	996 (10)	10	3	0·10	89	0·10	87	0·09	92
15	1093 (4)	5	2½	0·33	20	0·34	21	0·30	18
16	1156 (0)	3	¼	0·49	8	0·49	9	0·50	7
18	1263 (6)	8	2	0·10	36	0·10	36	0·11	35
19	1277 (5)								
20	1373 (6)	7	5	0·41	36	0·40	37	0·43	35
22	1434 (1 b)	1½ sb	1 sb	0·80	13	0·83	13	0·75	14
23	1578 (6)	7	6½	0·72	38	0·73	37	0·70	41
24	1599 (4)								
27	2921 (7 b)	7 b	—	p	62	p	64	p	58
29	3006 (00)	½	—	p?	—	—	—	—	—
30	3063 (4 b)	6	—	p	33	p	35	p	31

5. 3-Methylpyridin (β-Picolin) $C_5NH_4 \cdot CH_3$.

Zunächst wurden sowohl ein Kahlbaumsches als ein Schuchardtsches Präparat nach vorangegangener mehrfacher Destillation (Kp.$_{760}$ 140° bis 142°) mit normaler und mit großer Dispersion spektroskopiert. Die Raman-Spektren waren, was im Hinblick auf das Nach-

folgende beinahe überraschend ist, völlig identisch; das mit Normaldispersion erhaltene ist unter „Graz I" in Tabelle 10 eingetragen. Nun zeigt dieses Spektrum erstens beim Vergleich mit der aus der Kenntnis des Toluolspektrums abzuleitenden Erwartung, zweitens im Vergleich zu 2-Methylpyridin zuviel Linien; überdies koinzidieren die meisten dieser überzähligen Linien mit den starken Linien von 2, 6-Dimethylpyridin. Und endlich hat schon MANZONI[3]) bei den älteren Versuchen mit Recht bemängelt, daß zu wenig Gewicht auf die Sicherung der Einheitlichkeit des Stoffes gelegt wurde. Es war also eine weitere Reinigung der Substanz nötig, die offensichtlich zum mindesten 2, 6-Dimethylpyridin in nicht geringem Prozentsatz enthielt.

MANZONI teilte das Spektrum eines Rohproduktes und eines über das Quecksilberdoppelsalz gereinigten Präparates mit (wiedergegeben in Tabelle 10 unter „Manzoni I" bzw. „II"). Das Spektrum I des Rohproduktes stimmt im wesentlichen mit unserem an der käuflichen Substanz erhaltenen Spektrum I überein. Betreffs der Reinigungsmethode werden von MANZONI unter anderem SCHWARZ[15]), MARKUSE-WOLFFENSTEIN[16]), FLASCHNER[17]) zitiert. Obwohl nun FLASCHNER ausdrücklich feststellt, daß die wohl zum erstenmal von CONSTAM-WHITE (1903) verwendete Reinigung über das *Hg*-Doppelsalz insofern nicht ohne weiteres zum Ziele führt, als die Pyridinhomologen isomorphe Quecksilberdoppelsalze geben, ist MANZONI doch der Meinung, in Spektrum II das des reinen β-Picolins gewonnen zu haben, das übrigens in Übereinstimmung steht mit dem seinerzeit von BONINO-MANZONI[14]) angegebenen Spektrum.

Wir zweifelten an der Richtigkeit dieser Ansicht, denn MANZONIS Spektrum II paßt noch immer nicht zu dem zu erwartenden Spektraltypus und weist in den mit * versehenen Linien Nr. 1, 3, 8, 9, 12, 15, 19, 23, 24, 26, 30, 31 sämtliche starken Linien des 2, 6-Dimethylpyridins auf. Nun mögen zwar β-Picolin und α, α'-Lutidin gemeinsame Linien besitzen (z. B. Nr. 8, 15?, 26, 30, 31); daß aber alle starken Linien eines Diderivates auch dem Monoderivat angehören, ist gegen alle Erfahrung und Erwartung. In der Tat hat auch, wie Tabelle 10 zeigt, die von MANZONI durchgeführte Reinigung wenigstens für einige dieser strittigen Linien, nämlich für Nr. 3, 8(?), 12,

15) P. SCHWARZ, Ber. dtsch. chem. Ges. **24** (1891) 1678. 16) A. MARKUSE und R. WOLFFENSTEIN, Ber. dtsch. chem. Ges. **32** (1899) 2526. 17) O. FLASCHNER, J. chem. Soc. London **95** (1909) 669.

23, 24, eine mehr oder weniger deutliche Abnahme der relativen Intensität zur Folge gehabt.

Da nach der aus MANZONIS Ergebnissen abzuleitenden Erfahrung die Reinigung über das *Hg*-Doppelsalz ganz entsprechend den Feststellungen FLASCHNERS offenbar allein nicht wirksam ist, beschritten wir einen anderen Weg. Das Schuchardtsche Präparat wurde nach MARKUSE-WOLFFENSTEIN[16]) mit Benzaldehyd und Zinkchlorid erhitzt, wobei alle α- und γ-substituierten Pyridinderivate in Kondensationsprodukte übergeführt werden sollen, während β-Picolin selbst nicht reagiert. Nach dem Ansäuern mit HCl wurde der überschüssige Benzaldehyd und das schwerlösliche Hydrochlorid des α, α'-Dibenzylidenlutidins abgetrennt, hierauf die wässerige Lösung alkalisch gemacht und das β-Picolin aus dem sich ausscheidenden Basengemisch (nach Trocknen mit KOH) durch Kolonnendestillation isoliert. Hierauf wurde noch mehrmals über KOH und zuletzt ins RAMAN-Rohr überdestilliert. $Kp._{760}$ 143·2° bis 143·6° (Lit. $Kp._{760}$ 143·4°, 144° bis 145°); $n_{D,24} = 1·5040$ (Lit. $n_{D,24} = 1·5043$). Das zur Kontrolle hergestellte *Hg*-Doppelsalz schmolz jedoch (ohne Reinigung durch Umkristallisieren) unscharf bei 143° (Lit. Fp. 146°, 147° bis 149°). Von diesem Präparat wurden Aufnahmen mit normaler und großer Dispersion gemacht. Das Ergebnis der ersteren ist in Tabelle 10 unter „Graz II" eingetragen.

Die Wirkung dieser Reinigung besteht, wie man aus Tabelle 10 beim Vergleich der Spektren „Graz I" und „Graz II" erkennt, darin, daß trotz stärkerer Exposition von II hier die Linien 1, 3, 23, 24 verschwunden, die Linien 12, 15 (die intensivsten Linien von 2, 6-Dimethylpyridin, vgl. Tabelle 8) stark geschwächt sind. Außer diesen durch die Entfernung der Hauptmenge des Lutidins erklärbaren Veränderungen bemerkt man aber noch: Eine Intensitätsschwächung bei Nr. 7, 11, 20 sowie eine durch stärkere Exposition allein nicht verständliche Intensitätszunahme bei Nr. 21. Aus diesem ganzen Verhalten und aus dem Vergleich von Spektrum II mit dem Toluolspektrum gewinnt man den Eindruck, daß man es noch immer nicht mit einem homogenen Stoff zu tun hat.

Es wurde nun, also nach Entfernung der Hauptmenge des 2, 6-Dimethylpyridins, versucht, ob eine weitere Reinigung über das *Hg*-Doppelsalz erzielt werden kann, indem Präparat II in dieses übergeführt und zweimal aus stark verdünnter Salzsäure umkristallisiert wurde; der Schmelzpunkt wurde dadurch nicht wesentlich besser.

Tabelle 10.

3-Methylpyridin: I Rohprodukte, II und III gereinigte Präparate.

Nr.	Manzoni			Graz		
	+ *HCl*	I	II	I	II	III
1*	—	210 (3 d)	210 (3 d)	201 (5 b, d)	—	—
2	—			215 (6 b, d)	219 (8 b)	218 (5 b, d)
3*	—	290 (1 d)	290 (1/2)	292 (1 d)	—	—
4	—	341 (1/2)	341 (1/2)	338 (1)	342 (3)	336 (1)
5	—	457 (00)	—	454 (0 ?)	456 (1/2)	—
6	490 (1)	489 (1/2)	487 (1/2)	—	—	—
7	525 (1)	516 (2)	514 (2)	514 (3 s)	513 (2 s)	—
8*		541 (3)	539 (2)	535 (4)	535 (7 s)	535 (5 s)
9*	—	555 (3)	555 (3)	551 (3)	—	—
10	—	627 (3)	—	624 (3)	628 (6 s)	625 (4)
11	—	669 (2)	669 (2)	666 (5)	668 (2)	—
12*	716 (2)	718 (5)	718 (3)	714 (7)	709 (1)	—
13	—	800 (5)	800 (4)	800 (9)	800 (12)	799 (7 b)
14	—	967 (0)	—	—	—	—
15*	1011 (2)	996 (8)	996 (8)	993 (13)	993 (6 s)	988 (1 ?)
16	—	1027 (3)	—	1022 (3)	1025 (3)	1029 (3)
17	—	1039 (6)	1039 (1)	1034 (7)	1034 (16)	1038 (11)
18	—	1067 (1/2)	1067 (1/2)	—	—	—
19*	—	1092 (3/2)	1092 (3/2)	1088 (1/2 b)	1099 (1 b)	1105 (0 ?)
20	—	1156 (0)	1155 (1)	1154 (0)	—	—
21	—	1189 (2)	—	1186 (1 s)	1189 (5 s)	1187 (4 s)
22	—	1218 (5 d)	1217 (4)	1216 (5 b)	1223 (7 s)	1224 (4 s)
23*	—	1263 (4)	1263 (3)	1263 (2 sb)	—	—
24*	1289 (2)	1274 (3/2)	1273 (00)			
25	—	1323 (0)	—	1323 (1/2 ?)	1329 (1 ?)	—
26*	1391 (1)	1372 (3)	1372 (4)	1374 (4 1/2)	1377 (6)	1380 (3)
27	—	—	—	—	1413 (1)	—
28	1440 (1)	1439 (0)	1440 (0)	1441 (00)	1446 (0 ?)	1449 (1/2 b)
29	—	—	—	—	1473 (1 b)	—
30*	—	1577 (3)	1574 (3)	1575 (5 1/2)	1573 (6)	1574 (3 d)
31*	—	1589 (3)	1594 (3)	1598 (6)	1594 (8)	1593 (4 1/2)
32	1653 (1/2)	—	—	—	—	—

Nach Freimachen der Base und neuerlicher Destillation wurde mit Normaldispersion — für die Apparatur mit großer Dispersion reichte die erhaltene Substanzmenge nicht hin — das Spektrum „Graz III" gewonnen (Tabelle 10). Es ist allerdings etwas weniger stark exponiert als II, doch ist die erreichte Verringerung der Linienzahl sicher nicht auf diesen Umstand allein rückführbar. Insbesondere sind die Linien Nr. 7, 11, 12 und wohl auch 15 verschwunden, denn $e - 988\ (1) = 21950$ läßt sich ebensogut als $f - 1040 = 21955$ erklären.

Wie man aus dem Vergleich der von Manzoni und von uns gewonnenen Spektren für „gereinigtes" β-Picolin ersieht, ist der Reinigungserfolg ein völlig verschiedener. Wir glauben, mit Sicherheit

schließen zu dürfen, daß MANZONIS Spektrum II keiner homogenen Substanz zukommt, ebensowenig wie unser Spektrum II. Wir glauben mit einiger Wahrscheinlichkeit sagen zu dürfen, daß unser Spektrum III einem homogenen Stoff angehört, wir sind aber (vgl. die Diskussion im nächsten Abschnitt) nicht sicher, ob dieser Stoff auch wirklich β-Picolin ist. Vielmehr sind wir der Meinung, daß die Frage, ob jemand schon verbürgt homogenes α- oder β- oder γ-Picolin in der Hand gehabt hat, ungeklärt ist und einer gründlichen, von der Aufnahme der jeweiligen Schwingungsspektren kontrollierten Neuuntersuchung unterzogen werden müßte. Weder Siedepunkt und Brechungsexponent noch die Art der chemischen Darstellung scheinen diesbezüglich eindeutige Kriterien zu liefern.

Wir geben noch die an Präparat I und II durchgeführten Messungsergebnisse, die mit großer Dispersion erhalten wurden, in Tabelle 11 sowie die Polarisationsuntersuchung an Präparat I in Tabelle 12 an. Bei den ersteren wurden die relativen Intensitäten für I und II auf den Schicht an Schicht gelegten Platten sorgfältig verglichen.

Große Dispersion: Aufnahmen an I: A 140, m. F., $t = 63$; A 140a, o. F., $t = 24$; A 143a, m. F. C., $t = 24$; A 192, m. F., $t = 58$; $n = 76$. Aufnahmen an II: A 185, m. F., $t = 52$; A 186, m. F. C., $t = 36$; $n = 84$.

Tabelle 11. β-Picolin, mit großer Dispersion.

Nr.	I		II		Nr.	I		II
1	198 (5 b)	± e	—		20	1158 (½)	e	—
2	216 (5 b)	± e	219 (6 b)	± e	21	1190 (2)	k, e	1191 (3½)
3	290 (3)	± e	—		22a	1209 (2)	k, e	1209 (1)
4	338 (2)	e	340 (2½)	k, e	22b	1218 (3½)	k, e	1218 (2)
	—		402 (0)	e	22c	1227 (3½)	k, e	1229 (6)
5	453 (00?)	e	456 (0)	k, e	23	1262 (3½)	k, e	—
6	483 (0?)	e	487 (½)	k, e	24	1276 (2½)	k, e	—
7	515 (3½)	k, e	515 (2)	k, e	25	1332 (½)	e	1332 (0)
8	537 (5)	k, f, e	537 (6)	k, i, g, ± e	26	1377 (5)	k, e	1380 (3)
9	555 (4½)	k, f, e	—		27	1407 (0)	k, e	1410 (½)
10	627 (3)	k, e	628 (4)	k, e	28	1445 (0)	e	1450 (½)
11	669 (3½)	k, e	670 (2½)	k, e	29	1478 (0)	e	1476 (1)
12	715 (9 s)	k, i, e	716 (½)	k, e		1498 (0)	e	1495 (½)
13a	795 (1½)	k, e	794 (4)	k, g, f, e	30	1576 (4½)	k, e	1574 (3 b)
13b	800 (7)	k, e	803 (7)	k, f, e	31a	1591 (3½)	k, e	1594 (5)
14	972 (0)	k, e	—		31b	1603 (2)	e	1602 (1)
15	995 (12)	k, i, g, f, e	995 (6)	k, f, e		2867 (½?)	k	2854 (1)
16	1029 (3)	k, e	1029 (6)	k, f, e		2922 (3 b)	q, p, k, e	2922 (7 b)
17	1040 (7)	k, f, e	1041 (16)	k, f, e		—		2956 (7)
18	1069 (¾)	e	1069 (0)	k, e		3032 (½)	k	3026 (5)
19	1098 (2)	k, e	1103 (0)	k, e		3053 (2 b)	k	3051 (8 b)

Vergleicht man die Unterschiede zwischen dem Spektrum I und II in Tabelle 11 mit jenen der Tabelle 10, dann ist zu berücksichtigen, daß dort II etwas zu stark exponiert war; im allgemeinen wird man dann recht gute Übereinstimmung feststellen, wobei nur die Linien Nr. 11 und 16 Ausnahmen bilden. Man beachte ferner die Aufspaltungen bei 13a, b, 22a, b, c und 31a, b. Leider konnte, wie erwähnt, Präparat III nicht mit großer Dispersion aufgenommen werden.

Tabelle 12. β-Picolin (Präparat I); Polarisationsmessung.

				Mittelwerte		Einzelmessungen			
						Pl. 629, $t = 42$		Pl. 630, $t = 55$	
Nr.	$\Delta\nu$	i_π	i_σ	ϱ	I	ϱ	I	ϱ	I
2	215 (5 b)	7	7	0·88	48	0·87	49	0·89	47
3	292 (1)	$^3/_2$	$^3/_2$	*dp*	—	—	—	—	—
4	338 (1)	$^3/_2$	1	*dp*?	—	—	—	—	—
6	490 (00)	1	$^1/_2$	—	—	—	—	—	—
7	514 (3)	1	1	*dp*?	—	—	—	—	—
8	535 (4)	4	$2^1/_2$	0·62	28	0·67	28	0·57	28
9	551 (3)	4	$2^1/_2$						
10	624 (3)	3	3	0·87	10	0·87	11	(0·73)	9
11	666 (5)	$3^1/_2$	2	0·95	13	1·02	13	0·88	13
12	714 (7)	9	1	0·15	29	0·18	29	0·14	30
13	800 (9)	9	1	0·16	37	0·16	36	0·17	39
15	993 (13)	14	2	0·08	63	0·09	61	0·07	65
17	1034 (7)	9	$^3/_2$	0·13	34	0·17	33	0·10	36
19	1099 (1 b)	$3^1/_2$	2	*p*	—	*p*	—	*p*	—
20	1154 (0)	2	$^3/_2$	*dp*?	—	—	—	—	—
22	1216 (5 b)	7	1	0·28	22	0·28	22	0·27	22
23/24	1263 (2 sb)	$6^1/_2$	$^1/_2$	*p*	—	*p*	—	*p*	—
25	1323 ($^1/_2$)	2	$^1/_2$	*p*	—	—	—	—	—
26	1374 (5)	7	$3^1/_2$	0·45	22	0·54	21	0·37	23
28	1441 (00)	1 d	1 d	*dp*	—	—	—	—	—
30	1575 (5)	7 b	$6^1/_2$ b	0·62	25	0·62	24	0·62	25
31	1598 (6)								
—	2919 (3 b)	6	$^1/_2$	0·30	48	0·30	48	*p*	—
—	3053 (2 sb)	6	1	*p*	—	—	—	—	—

6. 2-Methylpyridin (α-Picolin).

Das käufliche Präparat wurde je einmal bei herrschendem und bei vermindertem Druck destilliert. $Kp._{85}$ 65° bis 67°; $Kp._{760}$ 126° bis 128° (Lit. 129°); $n_{D,\,14\cdot5} \sim 1·504$ (Lit. $n_{D,\,16\cdot7} = 1·5029$). Aufnahmen mit großer Dispersion: A 133, m. F., $t = 55$; A 134, o. F., $t = 36$; die letztere Aufnahme war wegen überstarkem *Ugd* nur im violetten Teil brauchbar; A 152, m. F. C., $t = 56$. Zahl der Streulinien $n = 81$. RAMAN-Spektrum in Tabelle 13, zusammen mit den Messungen von

Tabelle 13. α-Picolin.

Nr.	+ *HCl*	Manzoni	Jatkar	Graz	
1	211 (1)	211 (1 d)	204 (2)	207 (6 sb)	*i*, ± *e*
2	—	—	359 (1)	362 (2)	± *e*
3	—	—	400 (0)	406 (1)	*e*
4	—	—	—	470 (1)	*k*, *e*
5	544 (3)	547 (2)	543 (10)	547 (8 s)	*k*, *i*, *f*, ± *e*
6	628 (3)	630 (1/2)	625 (8)	628 (5)	*k*, ± *e*
7*	—	—	—	653 (0)	*k*, *e*
8**	—	—	—	715 (1)	*k*, *e*
9	—	—	745 (0)	730 (1/2)	*k*, *e*
10	} 806 (4 d)	801 (2)	796 (10)	801 (9)	*k*, *i*, *f*, *e*
11		812 (1)	807 (8)	813 (6)	*k*, *e*
12	—	—	888 (1 b)	887 (2 sb)	*k*, *e*
13	—	980 (0)	—	975 (1)	*k*, *e*
14*	—	—	—	990 (2)	*k*, *i*, *e*
15	1014 (4)	998 (4)	995 (12)	996 (12)	*k*, *i*, *f*, ± *e*
16*	—	—	—	1030 (3)	*k*, *e*
17	—	—	—	1042 (1/2)	*k*, *e*
18	1046 (4)	1050 (4)	1048 (10)	1048 (14 s)	*k*, *f*, *e*
19	—	1100 (1/2)	—	1100 (3 b)	*k*, *e*
20	—	—	—	1149 (3 d)	*k*, *e*
21	1244 (2)	1235 (2)	1235 (6)	1235 (5)	*k*, *f*, *e*
22**	—	—	—	1260 (1/2)	*k*, *e*
23	1292 (1)	1292 (1/2)	1292 (4)	1293 (3 d)	*k*, *f*, *e*
24	1388 (1)	1375 (1/2)	1375 (5)	1374 (5)	*k*, *e*
25	—	1428 (0)	1427 (1)	1425 (2 b)	*k*, *e*
26	—	—	—	1457 (1 b)	*k*, *e*
27	—	1568 (2)	1568 (6)	1568 (5)	*k*, *e*
28	—	1595 (1 d)	1592 (6)	1592 (4 sb)	*k*, *e*
29	1636 (1)	—	—	—	
30	—	—	2865 (0)	—	
31	2927 (2 d)	2924 (2 d)	2924 (6)	2922 (5 sb)	*q*, *p*, *o*, *k*, *i*, *e*
32	—	—	—	2986 (1)	*k*
33	} 3053 (2 d)	3064 (2 d)	} 3047 (6)	3041 (5 b)	*k*, *i*
34				3066 (5 sb)	*q*, *p*, *o*, *k*, *i*, *e*

Manzoni[3]) an der methylalkoholischen Lösung des Hydrochlorids und an der Base sowie jenen von Jatkar[18]) an der Base.

Den größeren Linienreichtum unserer Aufnahme erklären wir zum Teil durch stärkere Exposition und Verwendung größerer Dispersion (z. B. Nr. 17, Nr. 33/34), zum Teil durch Vorhandensein angebbarer Verunreinigungen; es koinzidieren die mit ** bezeichneten Linien Nr. 8 und 22 mit den stärksten Linien von 2, 6-Dimethylpyridin [vgl. in Tabelle 8: 717 (10s), 1263 (6) + 1277 (5)], und es koinzidieren die mit * bezeichneten Linien Nr. 7, 14, 16 mit den stärksten Linien des Pyridins [vgl. in Tabelle 2: 652 (7), 990 (15), 1029 (15)]. Trotz der Übereinstimmung, die nach Abzug dieser Linien im wesentlichen zwischen den Angaben von Manzoni, Jatkar und uns festzustellen ist, hegten wir (vgl. weiter unten die Diskussion) den Verdacht, daß die spektroskopierte Substanz nicht homogen

[18]) S. K. K. Jatkar, Indian J. Physics **10** (1936) 23.

sei. Wir haben daher versucht, ob vielleicht auch in diesem Fall Beeinflussung des Spektrums durch Überführung des Stoffes in das *Hg*-Doppelsalz erzielt werden könne. Hierzu wurde die zwischen 125° und 130° übergehende Fraktion verwendet, das Doppelsalz zweimal aus H_2O umkristallisiert (Fp. 145° bis 150°, unscharf; Lit. 153°) und die aus dem Salz freigemachte Base nochmals destilliert. Das (mit Normaldispersion) gewonnene Spektrum war jedoch völlig unverändert. — Die Polarisationsmessungen enthält Tabelle 14.

Tabelle 14.

2-Methylpyridin (Polarisationsmessung).

				Mittelwerte		Einzelmessungen			
						Pl. 636, $t = 48$		Pl. 637, $t = 57$	
Nr.	$\Delta\nu$	i_σ	i_π	ϱ	I	ϱ	I	ϱ	I
1	207 (6 b)	6	5	[0·68	19]	0·68	17	0·67	20
2	362 (2)	1/4	0	—	—	—	—	—	—
3	406 (1)	1/4	0	—	—	—	—	—	—
5	547 (8 s)	5	3	0·43	13	0·44	14	0·41	12
6	628 (5 s)	3	2	0·71	8	0·71	10	(0·57)	6
10	801 (9)	} 14	2	0·11	26	0·15	26	0·07	27
11	813 (6)								
12	887 (2 sb)	1 d	1/2 d	—	—	—	—	—	—
15	996 (12)	16	2	0·07	33	0·09	34	0·05	33
16	1030 (3)	} 15	2	0·08	23	*p*	24	0·08	22
18	1048 (14 s)								
19	1100 (3 d)	2	2	*dp*?	—	—	—	—	—
20	1149 (3)	2 d	3/2	0·75	4	—	4	0·75	3
21	1235 (5)	12	2	0·14	14	0·17	15	0·12	13
23	1293 (3)	2	2	0·54	6	0·42	7	0·66	5
24	1374 (5)	4	2	0·41	9	0·40	11	0.42	7
25	1425 (2 b)	1	1	*dp*?	—	—	—	—	—
27	1568 (5)	4 1/2	4	} 0·77	13	0·77	15*	(0·52)	12
28	1592 (4 sb)	5	4						
31	2922 (5 b)	5	—	*p*	12	*p*	13	*p*	11
34	3066 (5 sb)	3/2	1/2	0·36	19	*p*	18	0·36	20

Die für α- und β-Picolin vorhandenen Ultrarotmessungen (Coblentz[9]), Lecomte[2])) wurden nicht angeführt und finden auch im weiteren keine Verwendung. Erstens ist über die Reinheit der verwendeten Präparate nichts bekannt und zweitens gewähren die Aussagen der Absorptionsspektroskopie im Falle der linienreichen Spektren vielatomiger und niedrigsymmetrischer Moleküle wenig Hilfe.

Die Analyse der Spektren.

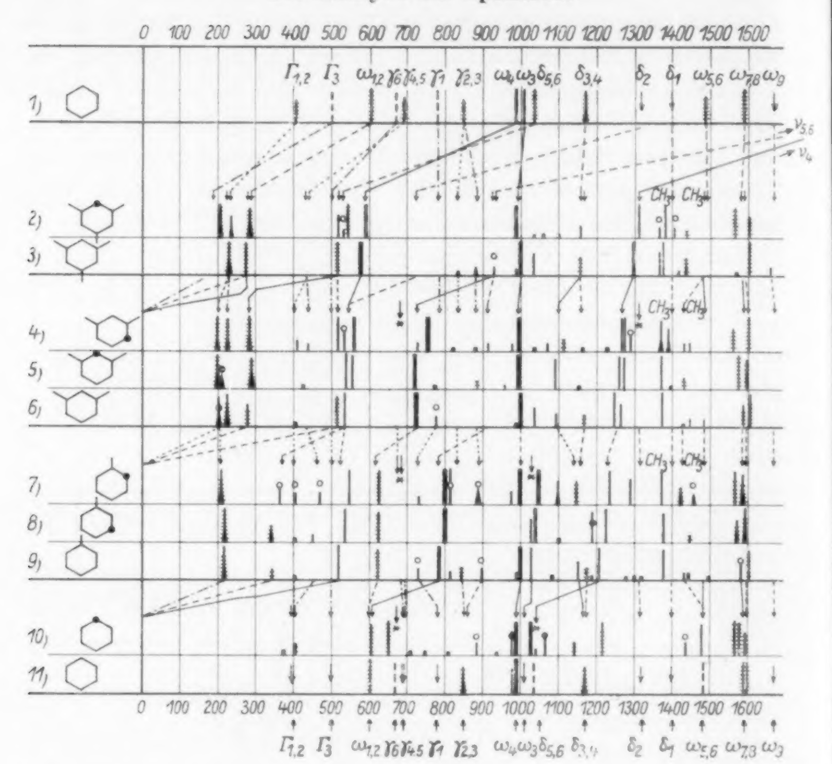


Abb. 1. Nr. 1 Benzol mit den Auswahlregeln für D_{3h} (1, 3, 5-gestörtes Benzol). Nr. 11, 9, 6, 3 Benzol, Toluol, *m*-Xylol, Mesitylen, Nr. 10, 8, 7, 5, 4, 2 Pyridin und Homologe (Picolin, Lutidin, Collidin). Bei quergestrichelten Linien wurde Depolarisation festgestellt; bei schwachen Linien ist ϱ meist nicht bestimmbar; fehlt ϱ bei stärkeren Linien, so verweist hierauf das Zeichen ○.

Die Analyse der Spektren von Pyridin und seinen Homologen erfolgt in der Weise, daß diese Stoffe in den von anderen Untersuchungen[4, 5]) her bekannten spektralen Übergang: Benzol (Nr. 1) → Mesitylen (Nr. 3) → *m*-Xylol (Nr. 6) → Toluol (Nr. 9) → Benzol (Nr. 11) eingeschaltet und jene Veränderungen festgestellt und diskutiert werden, die durch den Ersatz der jeweiligen Methingruppe des Benzolderivates durch das Stickstoffatom des zugehörigen Pyridinderivates hervorgerufen werden.

Bezüglich des spektralen Überganges sei zur Erleichterung des Verständnisses kurz — betreffs der Einzelheiten muß auf die Originalarbeiten verwiesen werden —

bemerkt: In Nr. 1 ist ein Benzolspektrum mit unveränderten Frequenzen, aber mit solchen Auswahlregeln gezeichnet, wie wenn die Symmetrie von D_{6h} auf D_{3h} herabgesetzt worden wäre; voll ausgezogene Linien gehören zu den totalsymmetrischen Schwingungen der Klasse A_1' (p, ia), quergestrichelte zu den entarteten Schwingungen der Klassen E' (dp, a) und E'' (dp, ia), längsgestrichelte zu A_2'' (v, a), mit Pfeil angedeutete zu A_2' (v, ia, also unbeobachtbar). Dabei sind die Frequenzwerte von $\Gamma_{1,2}$, Γ_3, $\gamma_{4,5}$, γ_1, δ_2, δ_1, ω_3, ω_9 fraglich, weil sie im Benzol selbst (D_{6h}) zu unbeobachtbaren Formen gehören (daher in Nr. 11 durchwegs mit Pfeil angedeutet) und ihre indirekte Bestimmung — abgesehen von ω_3 — noch zu wenig gesichert ist. — Dieses 1, 3, 5-gestörte Benzol $C_6H_3H_3'$ geht ohne Symmetrieänderung und nur durch Veränderung der Bindungscharakteristik $\frac{f}{\mu}(C \cdot X)$ der Substituenten X über in Mesitylen, das allerdings, wie alle Methylderivate, noch zusätzliche Frequenzen für die „inneren" Deformationsschwingungen der CH_3-Gruppe (Nichteinheitlichkeit des Substituenten X) aufweisen wird; zwei derselben — nämlich 1375 und 1450 — sind bezüglich ihrer Zuordnung gesichert. — Beim nächsten Übergang Mesitylen → Xylol sinkt die Symmetrie wegen Verschwindens der C_3-Achse von D_{3h} auf C_{2v}; alle in Mesitylen entarteten Schwingungen spalten auf, alle dort Raman-inaktiven sollten hier beobachtet werden. Gleichzeitig verschwinden (gehen nach Null) drei im tiefen Frequenzbereich gelegene Linien, während im höheren Frequenzbereich je eine mit * bezeichnete γ- und $\delta(CH)$-Frequenz neu auftritt; beides entspricht dem Ersatz der verschwindenden $C \cdot (CH_3)$-Bindung in Mesitylen durch die CH-Bindung im Xylol. — Beim weiteren Übergang m-Xylol → Toluol ist zu beachten, daß die zugehörigen Symmetrien nicht direkt ineinander überführbar sind: In Xylol C_{2v} geht die Symmetrieachse durch die Ringatome C_2 und C_5, in Toluol C_{2v}' aber durch die Atome C_1 und C_4. Beiden Molekülen gemeinsam ist als einziges Symmetrieelement nur mehr die Molekülebene, so daß auch bezüglich der Überführung der Frequenzen nur mehr die Beschränkung besteht, daß nichtebene Schwingungen nicht in ebene Schwingungen übergehen können und umgekehrt. Wieder müssen drei tiefe (zwei ebene, eine nichtebene) Frequenzen verschwinden und zwei CH-Deformationsfrequenzen neu auftreten. — Das letztere gilt natürlich auch für den dritten Übergang Toluol → Benzol, bei dem aber die Symmetrie von C_{2v}' auf D_{6h} zunimmt.

Der Ersatz der CH-Gruppe durch N sollte in allen hier behandelten Fällen, mit der einzigen Ausnahme von Nr. 5, die Symmetrie gegenüber dem zugehörigen Benzolderivat herabsetzen. Die stärkste diesbezügliche Auswirkung wäre bei Collidin Nr. 2 und Pyridin Nr. 10 zu erwarten, da hier alle für den Benzolkörper gültigen Entartungen und Linienverbote aufgehoben werden sollten. Ferner müßte jedes der Pyridinspektren um je eine γ-, δ-, $\nu(CH)$-Frequenz ärmer sein als die entsprechenden Benzolderivatspektren; und zwar wird sich sein CH-Spektrum von diesem ebenso unterscheiden wie das CH-Spektrum des an der N-Stelle zusätzlich substituierten Benzolderivates; also fehlen z. B. dem symmetrischen Collidin die gleichen

Methinfrequenzen, die dem 1, 2, 3, 5-Tetramethylderivat fehlen. Welcher Unterschied zwischen 1, 2, 3, 5-Tetramethyl- und 1, 3, 5-Trimethylbenzol in bezug auf das Spektrum der Methingruppe besteht, läßt sich aber leicht aus dem Übergang von Benzol nach jedem der beiden Derivate ermitteln.

1. Pyridin (Nr. 10 in Abb. 1).

Die gegenüber dem Benzol als fehlend zu erwartenden Methinfrequenzen sind — so wie im Toluol — $\gamma_6 \sim 671$, $\delta_6 \sim 1037$, $\nu_6 \sim 3047$. So wie seinerzeit[1]) schon ausgeführt wurde, spricht die große Ähnlichkeit in der Verteilung der Hauptlinien in den Spektren von Pyridin und Benzol für große Ähnlichkeit in den dynamischen Verhältnissen. Identifiziert man dementsprechend in Tabelle 3 die Pyridinlinien Nr. 3 (605), Nr. 14 (990), Nr. 25/26/27 ($\sim$1580) mit den Kettenschwingungen $\omega_{1,2}$, ω_4, $\omega_{7,8}$, dann folgt aus der Depolarisation der Linien $\omega_{1,2}$ und $\omega_{7,8}$ zwangsläufig der Schluß, daß der Pyridinring nicht KEKULÉ-Form mit lokalisierbaren Doppelbindungen (verzerrtes Sechseck, Symmetrie C_s), sondern ein ausgeglichenes Ringsystem mit der höheren Symmetrie C_{2v} besitzt.

Was die Zuordnung (vgl. dazu Tabelle 3) der übrigen Pyridinlinien anbelangt, so ist ein strenger Beweis für ihre Richtigkeit kaum zu führen. Im einzelnen sei dazu bemerkt: Die Linien Nr. 1 und 2 (374, 405) können nur als Ring-Γ-Schwingungen gedeutet werden. Linie 4 (652 (7) dp) kann nicht als Aufspaltung von $\omega_{1,2}$ ausgelegt werden, da eine solche zu einer polarisierten und einer depolarisierten Frequenz führen müßte; es bleibt anscheinend nur die Zuordnung zu einer optisch inaktiven γ-Schwingung übrig, also zu γ_5, wenngleich die hohe Intensität der RAMAN-Linie dann als ungewöhnlich bezeichnet werden muß. Linie 13 (980 (3)) kann ähnlich wie im Benzol als ω_4' des isotopen Ringes $C^{13}C_4^{12}N$ aufgefaßt werden. Linie 15, 1029 (15) $\varrho = 0{\cdot}05$, kann entweder der Ringschwingung ω_3 oder der CH-Schwingung δ_5 zugeordnet werden; in beiden Fällen sind in Analogie zu den Erfahrungen am monosubstituierten Benzol hochpolarisierte und intensive Linien zu erwarten. Mit Rücksicht aber auf den Umstand, daß hier I (1029) von gleicher Größe wird wie I (990), halten wir die Zuordnung zu ω_3 für die weit wahrscheinlichere und deuten dementsprechend Linie 18 (1069 (2)) als δ_5. — Gegen die Zuordnung $\omega_5 = 1438$ (1) und $\omega_6 = 1480$ (4, p) wird kaum etwas einzuwenden sein. — Ob die Dreifachheit der „$C:C$-Frequenz" um 1600 cm^{-1} auf Re-

sonanz von $\omega_{7,8}$ mit $\omega_4 + \omega_{1,2}$ zurückzuführen ist (MANZONI[3])) oder auf das Aktivwerden der in diesem Gebiet zu erwarteten Schwingung ω_9, läßt sich kaum entscheiden.

2. 2, 4, 6-Trimethylpyridin (Nr. 2 in Abb. 1).

Die spektrale Ähnlichkeit mit Mesitylen ist noch stärker ausgesprochen als im Falle Pyridin—Benzol. Alle depolarisierten Kernfrequenzen in Mesitylen gehören zu entarteten Schwingungen, sollten also in Collidin wegen Symmetrieerniedrigung aufspalten, und zwar, soweit es sich um ebene Schwingungen handelt, in je eine polarisierte und depolarisierte Linie. Dies scheint für 236 + 283 und 517 + 542 zuzutreffen, nicht aber für 1586 + 1608; doch könnte in letzterem Falle wieder ω_9 mit im Spiele sein. Bemerkenswert ist, daß die zwar RAMAN-aktive, aber in Mesitylen fehlende oder nur schwach angedeutete Kernschwingung ($\sim$ 930?), die in die starke Toluollinie 720 übergehen sollte, auch im Collidin fehlt. Gegenüber Mesitylen sollte das *CH*-Spektrum von Collidin um die Frequenzen $\gamma_1 = 780$, $\delta_4 = 1176$, $\nu_3 = 3060$ ärmer sein, also nur mehr die Frequenzen $\gamma_{2,3} \sim 850$, $\delta_3 \sim 1176$, $\delta_1 \sim 1400$, $\nu_{1,2} \sim 3080$ aufweisen; beobachtet wurde (Tabelle 4) 1159 (1), 1408 ($^1/_2$), 3086 (1), während $\gamma_{2,3}$ nicht gefunden wurde. Einige überzählige schwache Linien [532 ($^1/_2$), 1035 (0), 1060 (0), 1102 (00)] finden als Grundtöne keine Erklärung und müssen als Kombinationstöne oder als molekülfremd aufgefaßt werden.

3. 2, 4- und 2, 6-Dimethylpyridin (Nr. 4 und 5 in Abb. 1).

In beiden Fällen sollten gegenüber Xylol die *CH*-Frequenzen $\gamma_4 \sim 690$, $\delta_4 \sim 1176$, $\nu_4 \sim 3060$ fehlen. Im übrigen ist die Ähnlichkeit der Spektren so groß, daß die gleiche Zuordnung wie in *m*-Xylol vorgenommen werden kann und nur auf einen störenden Umstand verwiesen werden muß: Die Analyse der *m*-Derivate (HERZ-KOHLRAUSCH[5])) hat zu dem Ergebnis geführt, daß die Xylollinie 278, deren ϱ nicht genau bestimmt werden konnte, als polarisiert zu gelten habe, da sie einer symmetrischen Kettenschwingung zugeordnet werden müsse. In den Lutidinen aber wurden die analogen um 280 cm^{-1} gelegenen Linien einwandfrei als depolarisiert bestimmt. In dieser Hinsicht besteht also, worauf schon loc. cit. hingewiesen wurde, noch eine Unsicherheit in der Auslegung der meta-Spektren. — Ob in den Lutidinspektren nicht vielleicht die eine oder andere schwache Linie noch zu Verunreinigungen durch noch nicht spektroskopierte Homo-

loge gehört, kann derzeit nicht entschieden werden. Gründe, einen derartigen Verdacht auszusprechen, liefert der spektrale Vergleich mit Xylol im Falle des α, γ-Lutidins (Tabelle 6) bezüglich der Linien Nr. 6 oder 7 (518 oder 536), Nr. 9 (727), Nr. 16 (1038), Nr. 18 (1112), Nr. 20 (1230), Nr. 23 (1292); im Falle des α, α'-Lutidins bezüglich der überzähligen Linie 1093.

4. 2- und 3-Methylpyridin (Nr. 7 und 8 in Abb. 1).

Gegenüber Toluol sollten die CH-Frequenzen $\gamma_5 \sim 690$, $\delta_5 \sim 1037$, $\nu_5 \sim 3047$ fehlen. Ohne auf die übrigen Einzelheiten einzugehen, beschränken wir uns auf die Besprechung des Frequenzintervalles 900 bis 1100 cm^{-1}. In diesem ist, wie aus den spektralen Übergängen und aus dem Vergleich mit Toluol folgt, nur die starke, hochpolarisierte Linie ω_4, aber weder eine CH-Frequenz ($\delta_{5,6} \sim 1037$) noch die Kernschwingung ω_3 zu erwarten, da sowohl δ_5 als δ_6 fehlen und ω_3 im höheren Frequenzgebiet um 1200 cm^{-1} liegen sollte. Bezüglich der Frequenz des erwarteten ω_4 kann die Einschränkung gemacht werden, daß sie, sofern in den Picolinen (was allerdings nicht auszuschließen ist) keine Änderung des Kerngefüges relativ gegen Pyridin erfolgt, zwischen 1029 und 990 (d. i. ω_3 und ω_4 in Pyridin) auftreten sollte. — Keines der beiden Picolinspektren erfüllt diese Erwartung. Im „gereinigten" β-Picolin (Präparat III in Tabelle 10) wird zwar — abgesehen vom Trabant 1029 — nur eine starke Linie gefunden, deren Frequenz jedoch mit 1038 außerhalb der zulässigen Grenze liegt. Im α-Picolin (Tabelle 13) werden aber zwei starke Linien 996 (12) und 1048 (14) beobachtet, von denen 1048 gleichfalls die Grenze überschreitet. — Diese Nichtübereinstimmung zwischen Erwartung und Befund ist es, die uns den Fall der beiden Picoline als noch ungeklärt erscheinen läßt. Einen Fehler in der ausgesprochenen Erwartung anzunehmen, haben wir keine Ursache, da sie theoretisch gestützt ist und in so vielen anderen Fällen sich bereits bewährt hat. Daher zweifeln wir vorläufig an der Richtigkeit des Befundes, und zwar insbesondere an der Homogenität des spektroskopierten α-Picolins.

5. Die Hydrochloride von Pyridin und Homologen.

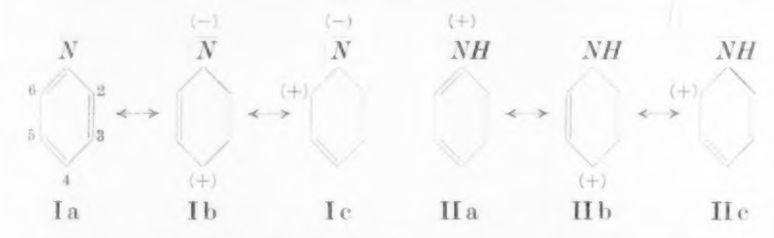
Manzoni[3]) hat bereits darauf verwiesen, daß die methylalkoholischen Lösungen der Hydrochloride von Picolin, Lutidin, Collidin (vgl. die diesbezüglichen Angaben im experimentellen Abschnitt) sich spektral von den Basen durchwegs dadurch unterscheiden, daß die

typischen Kernfrequenzen bei 995 und 1600 nach den höheren Werten 1010 und ∼1625 verschoben sind. Begreiflicherweise wurde dieses Verhalten von Manzoni mit einer Änderung in den Bindungsverhältnissen des heterocyclischen Sechsringes in Verbindung gebracht, und zwar speziell mit dem Übergang:



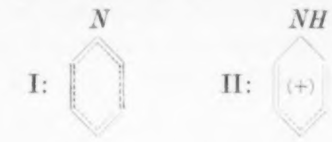
Zu bemerken ist allerdings, daß das Hydrochlorid des Pyridins selbst in wässeriger Lösung diesen Effekt nicht zeigt; doch mag hieran das Lösungsmittel schuld sein.

Es ist uns leider bisher nicht gelungen, eine brauchbare Aufnahme des Spektrums von kristallisiertem Pyridinhydrochlorid zu gewinnen, wohl aber von kristallisiertem Collidinhydrochlorid, wobei Manzonis Lösungsbefund mindestens in bezug auf die Verschiebung der „$C:C$-Frequenz" nach höheren Werten bestätigt wurde. Diesen spektralen Unterschied zwischen der Base I und dem Ion II glauben wir aber entsprechend den heutigen Anschauungen besser auf die Verschiedenheit des Mesomeriebestrebens beider Stoffe zurückführen zu sollen:



Während bei der Base die Grenzstrukturen I b und I c wegen Ausbildung von Dipolmomenten gegenüber I a energetisch benachteiligt sind, sind beim Ion die Grenzstrukturen II a, II b, II c in dieser Hinsicht gleichberechtigt. Daher wird die sich ausbildende Zwischenform bei der Base im wesentlichen die Struktur I a, in der sich das Bindungssystem weitgehend ausgleichen kann, aufweisen, während die Zwischenform des Ions eine Mischung aller zu II a, b, c gehörigen fünf Formen darstellen und einen Ring bilden wird, in dem die Bindungen $N-C_2$ und C_6-N am wenigsten, C_3-C_4 und C_4-C_5 mehr, C_2-C_3 und C_5-C_6 am meisten Doppelbindungscharakter haben wer-

den, so daß der Ringunterschied zwischen Base I und Ion II etwa symbolisiert werden kann durch:



Wir hoffen, diese Untersuchungen fortsetzen und ergänzen zu können. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft haben wir für die Unterstützung dieser Arbeiten zu danken. Einen besonderen Dank möchten wir ferner auch an dieser Stelle der Firma Perutz (München) abstatten, die trotz der schwierigen Zeiten eigens für uns hochempfindliches Plattenmaterial bereitstellt und dadurch den Fortschritt unserer Untersuchungen ganz wesentlich fördert.

243. Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Technischen Hochschule Graz.

Über das Verhältnis des Wärmeleitvermögens von Dipolgasen zu ihrer Viscosität.

Von

K. Schäfer.

(Mit 2 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 21. 12. 42.)

Für das Verhältnis von Wärmeleitung λ und Viscosität η mehratomiger Gase war von EUCKEN eine Beziehung abgeleitet worden, die eine einfache Erweiterung des bekannten CHAPMAN-ENSKOG-Faktors ($\lambda \cdot M/C_v \eta = 2{\cdot}5$) einatomiger Gase auf den Fall mehratomiger Gase darstellte. Bei Dipolgasen machen sich nun charakteristische negative Abweichungen von der EUCKENschen Beziehung bemerkbar, die jedoch zunächst noch keinen direkten Zusammenhang mit der Größe des Dipolmoments erkennen lassen. Es wird nun untersucht, wovon diese Abweichungen im einzelnen abhängen, und es kann aus anderen molekularen Daten eine Kenngröße abgeleitet werden, die einen eindeutigen Zusammenhang mit der Größe der erwähnten Abweichungen liefert. Im Anschluß daran wird ein empirisch brauchbares Gesetz für die Diskrepanz der EUCKENschen Formel bei Dipolgasen aufgestellt, das für die praktische Berechnung von Wärmeleitfähigkeiten von Nutzen sein kann.

Einleitung.

Die elementare Theorie der Transporterscheinungen in Gasen liefert bekanntlich für Wärmeleitfähigkeit λ und Viscosität η die Ausdrücke[1])

$$\lambda = \frac{1}{3}\,{}^1N\bar{w}\Lambda \cdot \frac{C_v}{N_L} \tag{1}$$

bzw.

$$\eta = \frac{1}{3}\,{}^1N\bar{w}\Lambda \cdot \frac{M}{N_L}\,. \tag{2}$$

(${}^1N$ = Zahl der Molekeln im cm³, N_L = LOSCHMIDTsche Zahl, $\bar{w}$ = mittlere Molekulargeschwindigkeit, Λ = mittlere freie Weglänge, C_v = Molwärme bei konstantem Volumen, M = Molekulargewicht.) Eine genauere Diskussion der Transporterscheinungen läuft im wesentlichen auf einen Ersatz des Faktors 1/3 in den Gleichungen (1) und (2) durch einen anderen Faktor hinaus, der übrigens in der Gleichung für λ einen höheren Wert besitzt als in der für η. Die Abhängigkeit der Transportgrößen λ und η von den übrigen physikalischen Werten ${}^1N$, $\bar{w}$, C_v usw. wird durch die elementaren Formeln (1) und (2) be-

[1]) Siehe z. B. A. EUCKEN, Lehrbuch der chemischen Physik II, 1, S. 318 und 323.

reits richtig erfaßt, was schon daraus hervorgeht, daß man für das Verhältnis $k = \frac{\lambda M}{C_v \eta}$, das nach (1) und (2) den Wert 1 besitzt, jedenfalls für Gase gleicher Konstitution konstante Werte findet, die von der Größenordnung 1 sind. Die genaueren Rechnungen von CHAPMAN[2]) und ENSKOG[3]) zeigen, daß bei einatomigen Stoffen k in der Nähe von 2·5 liegt und genau genommen noch von der Natur der zwischenmolekulären Kräfte abhängt; jedoch hält sich diese Abhängigkeit in mäßigen Grenzen, so daß man in grober Näherung immer mit dem Wert 2·50 rechnen darf. Ein Ergebnis, das auch durch das Experiment weitestgehend bestätigt wird.

Der Grund für diesen im Verhältnis 2·5 vergrößerten Transport der kinetischen Energie — denn um diese Energieform handelt es sich bei einatomigen Molekeln — ist einmal der, daß die schnelleren Molekeln mehr Energie transportieren als die langsameren und daß zum anderen eine Vergrößerung der Wegstrecke erfolgt, längs der die Energie weitergeleitet wird, wenn im Gase ein Temperaturgefälle herrscht. Mit diesem zweiten Effekt ist die Tatsache gemeint, daß die im Durchschnitt schnelleren Molekeln, die von der warmen Seite des Gases kommen, beim Zusammenstoß die langsameren Molekeln mitreißen und dadurch ihre überschüssige kinetische Energie über weitere Strecken transportieren als beim Fehlen dieses Effektes. Betrachtet man also an einer gegebenen Stelle des Gases die Geschwindigkeitsverteilung der Molekeln, so wird man also mehr Teilchen mit einer besonders großen Komponente in der Richtung des Temperaturgefälles finden, als man beim Vorliegen der MAXWELLschen Geschwindigkeitsverteilung erwarten würde[4]).

Bei mehratomigen Molekeln wäre eine den Überlegungen von CHAPMAN oder ENSKOG entsprechende Berechnung des Verhältnisses k wesentlich komplizierter als die ohnehin schon sehr weitläufige Betrachtung bei einatomigen Stoffen, sie ist darum auch noch nicht durchgeführt worden. Jedoch kann man sich in diesen Fällen nach EUCKEN[5]) in einfacher Weise helfen, indem man die Wärmeleitfähigkeit in einen Anteil der Translation, einen der Rotation und einen solchen der Schwingung gemäß den entsprechenden Anteilen

---

[2]) S. CHAPMAN, Philos. Trans. Roy. Soc. London (A) **216** (1915) 279.
[3]) D. ENSKOG, Diss., Upsala 1917. [4]) Die eingehenden Rechnungen bestätigen gerade diese Abweichung von der MAXWELLschen Verteilung (siehe A. EUCKEN, Lehrbuch II, 1, S. 205). [5]) A. EUCKEN, Physik. Z. **14** (1913) 324.

der Molwärme aufteilt und den Translationsanteil mit dem Faktor 2·5, die anderen Anteile mit dem Faktor 1 versieht. Man erhält dann

$$\frac{\lambda \cdot M}{\eta} = 2{\cdot}5\, C_{v\,\mathrm{trans}} + C_{\mathrm{rot}} + C_s = 1{\cdot}5\, C_{v\,\mathrm{trans}} + C_v \qquad (3)$$

oder

$$k = \frac{\lambda \cdot M}{\eta \cdot C_v} = 1 + \frac{4{\cdot}47}{C_v}, \qquad (3\mathrm{a})$$

wenn man noch für $C_{v\,\mathrm{trans}}$ den Wert 3/2 R einsetzt. Es zeigt sich, daß Gleichung (3a) mit dem Experiment im großen ganzen übereinstimmt. Eine kürzliche Nachprüfung von Gleichung (3a) an Hand des vorliegenden Zahlenmaterials durch EUCKEN[6]) zeigte, daß bei Dipolgasen im allgemeinen merklich kleinere k-Werte beobachtet werden, als sie sich nach Gleichung (3a) ergeben, während sonst bei Gasen, deren Molekeln kein Dipolmoment tragen, eine schwache Überschreitung des berechneten k-Wertes die Regel ist.

Wir wollen uns mit diesen Abweichungen insbesondere bei den Dipolgasen im folgenden näher befassen. Eine Ermittlung dieser Abweichungen hat offensichtlich die praktische Konsequenz, daß damit eine genauere Berechnung des Wärmeleitvermögens möglich wird, wenn die Viskositätskonstante η gemessen ist und umgekehrt, da die Molwärme und natürlich auch das Molgewicht im allgemeinen als bekannt angesehen werden können.

1. Dipolfreie Gase.

Was zunächst die schwachen positiven Überschreitungen der beobachteten gegenüber den berechneten k-Werten anlangt, so bietet sich dafür eine einfache Erklärung durch die Tatsache, daß die Schwingungsquanten und in vielen Fällen sicher auch die Rotationsquanten längst nicht bei jedem Stoß von einer Molekel zur anderen übertragen werden[7]). Die Schwingungsenergie ist also im wesentlichen an individuelle Molekeln gebunden und wird vornehmlich durch Diffusion der betreffenden Molekeln weitertransportiert[8]). Welchen Einfluß dieser Energietransport durch Diffusion auf den Anteil der Wärmeleitung hat, der der Schwingungswärme entspricht, läßt sich leicht in folgende Weise abschätzen:

Im stationären Zustand herrscht ein gleichmäßiges Konzentrationsgefälle der bezüglich der Schwingungsenergie wärmeren bzw.

[6]) A. EUCKEN, Forsch.-Arb. Ing.-Wes. **11** (1940) 6. [7]) Vgl. z. B. A. EUCKEN und S. AYBAR, Z. physik. Chem. (B) **46** (1940) 195. [8]) Siehe K. SCHÄFER, W. RATING und A. EUCKEN, Ann. Physik **42** (1942) 176.

kälteren Molekeln. An der warmen Seite des Gases sei die Konzentration der warmen Molekeln gleich c, dann ist sie an der kalten Seite gleich Null. Die Zahl der warmen Molekeln, die nun in der Zeiteinheit insgesamt durch die Flächeneinheit im Innern des Gases in der Richtung des Temperatur- bzw. Konzentrationsgefälles diffundiert, beträgt:

$$^1N = D \cdot N_L \cdot \frac{c}{l}, \tag{4}$$

wenn D den Selbstdiffusionskoeffizienten und l den Abstand zwischen der kalten und warmen Seite des Gases bedeutet. Jede Molekel transportiert nun zwischen beiden Seiten die Schwingungsenergie $\frac{C_s}{N_L} \cdot \Delta T$, wo ΔT der Temperaturunterschied der warmen und kalten Seite ist. Der Transport an Schwingungswärme durch die Flächeneinheit beträgt mithin

$$^1\dot{Q}_s = D \cdot c C_s \cdot \frac{\Delta T}{l} = D \cdot \frac{\varrho}{M} \cdot C_s \cdot \frac{\Delta T}{l} \tag{5}$$

(ϱ = Dichte),

wenn wir bedenken, daß die Konzentration c der warmen Molekeln an der warmen Seite, da dort keine kalten mehr vorhanden sind, mit der normalen Konzentration c des Gases identisch ist. Da $\Delta T/l$ bis auf Vorzeichen mit dem Temperaturgradienten übereinstimmt, so ist der Faktor vor $\Delta T/l$ in Gleichung (5) mit dem Teil der Wärmeleitung zu identifizieren, der der Übertragung der Schwingungswärme zuzuordnen ist. Mithin erhalten wir

$$\lambda_s \cdot M = D \cdot \varrho C_s. \tag{5a}$$

Dividieren wir hier durch die Viscosität η, so erhalten wir

$$\frac{\lambda_s \cdot M}{\eta} = \frac{D \cdot \varrho}{\eta} \cdot C_s. \tag{6}$$

Ein Vergleich mit Gleichung (3) zeigt, daß eine Übereinstimmung nur dann vorhanden ist, wenn $\frac{D \cdot \varrho}{\eta} = 1$. Die elementare Theorie der Transportphänomene in Gasen liefert in der Tat für das Verhältnis $D\varrho/\eta$ den Wert 1[9]); jedoch zeigt eine genauere Diskussion[10]), daß der Wert noch von der Natur der zwischenmolekularen Kräfte abhängt. Bei starrelastischen kugelförmigen Molekeln besitzt $D\varrho/\eta$ z. B. den Wert 1·2, um bei weniger plötzlich abnehmenden Kräften etwas anzuwachsen. Mit steigender Temperatur kann sich der Wert

[9]) Siehe A. Eucken, Lehrbuch II, 1, S. 338. [10]) Siehe A. Eucken, Lehrbuch II, 1, S. 341 und 346.

von $D\varrho/\eta$ noch ändern, da einerseits die Molekel beim Stoß näher aneinanderkommen, so daß dann andere Teile der zwischenmolekularen Kräfte ins Gewicht fallen, jedoch dürfte sich diese Änderung in mäßigen Grenzen halten.

Damit wird es verständlich, daß die nach Gleichung (3a) berechneten k-Werte normalerweise zu klein ausfallen, insbesondere dann, wenn die Schwingungswärme bereits beträchtliche Werte besitzt.

Falls die Rotationsquanten groß sind — wie z. B. in den Fällen, daß bei der Drehung im wesentlichen nur H-Atome bewegt werden —, so muß man auch die Rotationswärme C_{rot} in Gleichung (3) mit dem Faktor $D\varrho/\eta$ versehen; bei kleineren Rotationsquanten, bei denen der Austausch zwischen Translation und Rotation schneller verläuft, ist in Gleichung (3) die Rotationswärme jedoch nur mit einem zwischen 1 und $D\varrho/\eta$ gelegenen Faktor zu multiplizieren.

Zwei extreme Fälle sind hier z. B. die Gase CCl_4 und H_2; beim CCl_4 ist das Trägheitsmoment so groß, bzw. die Rotationsquanten sind so klein, daß nur bei der Schwingungswärme in Gleichung (3) ein von 1 abweichender Faktor einzusetzen ist. Indem wir für diesen gemäß dem Molekülmodell der starrelastischen Kugeln den Wert $D\varrho/\eta = 1{\cdot}2$ einsetzen, erhalten wir für k jetzt an Stelle von (3a)

$$k = \frac{\lambda \cdot M}{C_v \eta} = \frac{2{\cdot}5 \cdot 3/2\,R + 3/2\,R + 1{\cdot}2\,C_s}{C_v} = \frac{7{\cdot}45 + 2{\cdot}98 + 1{\cdot}2 \cdot 11{\cdot}36}{17{\cdot}32} = 1{\cdot}389, \quad (7)$$

wenn wir für C_v den bei 0° C gültigen Wert 17·32 cal verwenden. Experimentell ergibt sich in Übereinstimmung mit dem soeben berechneten Wert $k = 1{\cdot}385$, während man bei Verwendung von Gleichung (3a) den merklich davon abweichenden Wert 1·258 findet.

Beim Wasserstoff sind dagegen die Rotationsquanten so groß, daß auch C_{rot} in Gleichung (3) mit dem Werte von $D\varrho/\eta$ zu multiplizieren ist. Damit erhalten wir in diesem Falle bei 0° C, da bei dieser Temperatur $D\varrho/\eta = 1{\cdot}37$ und $C_v = 4{\cdot}87$,

$$k = \frac{7{\cdot}45 + 1{\cdot}37 \cdot 1{\cdot}89}{4{\cdot}87} = 2{\cdot}06; \quad (7\,\mathrm{a})$$

im Vergleich dazu ist der gemessene Wert $k = 2{\cdot}03$, während man aus Gleichung (3a) $k = 1{\cdot}92$ erhält. Bei höheren Temperaturen erhält man freilich auch jetzt noch zu kleine k-Werte beim H_2, wenn auch der Fehler längst nicht so groß ist wie bei der Berechnung nach Gleichung (3a). Da bei Zimmertemperatur die DE BROGLIEsche Wellenlänge des H_2 jedoch noch recht klein gegen die Durchmesser der

Teilchen ist, so ist es wahrscheinlich, daß es sich hierbei um einen Quanteneffekt handelt[11]), durch den auch der Wert von $D\varrho/\eta$ beeinflußt werden kann.

2. Dipolgase.

Nachdem wir so einen Überblick über die kleinen positiven Abweichungen der k-Werte von den nach Gleichung (3) berechneten erhalten haben, bleibt es uns noch übrig, eine Deutung der wesentlich größeren negativen Abweichungen bei Dipolgasen zu finden.

Eine vielleicht naheliegende Erklärung, daß die starke Assoziation, die bei Dipolgasen häufig beobachtet wird, zu der negativen Abweichung führt, ist irrig, da mit steigender Assoziation eine relativ starke Zunahme der Wärmeleitfähigkeit verbunden ist[12]), während sich die Änderung von η bei Assoziation in mäßigen Grenzen halten dürfte — was schon aus der geringen in allen Fällen überhaupt beobachteten Druckabhängigkeit von η hervorgeht —, so daß durch die Assoziation nur zu große, nicht aber zu kleine k-Werte erklärbar sind. Eine Deutung dürfte demnach nur darin gesehen werden, daß bei Dipolgasen der Stoß zweier Teilchen anders verläuft als bei dipollosen Gasen, denn die speziellen Stoßkonfigurationen sind bei der Übertragung der Translationsenergie für den Chapman-Enskog-Faktor (2·5 bei dipollosen Gasen) maßgebend. Da wegen der zusätzlichen Dipolkräfte sicher mit anderen Stoßverhältnissen zu rechnen ist als beim Fehlen dieser Kräfte, scheint es plausibel, daß dieser Umstand auf den Wert des Chapman-Enskog-Faktors einen Einfluß hat.

Um die Verhältnisse übersehen zu können, ist es darum zweckmäßig, vorerst einmal die Werte des an Stelle von 2·5 einzusetzenden Faktors aus experimentell ermittelten k-Werten zu bestimmen, indem man bei sehr kleinen Trägheitsmomenten auch vor den entsprechenden Anteil der Rotationswärme in (7) einen Faktor 1·2 hinzufügt. So ist z. B. beim NH_3 der bei 0° C gemessene k-Wert gleich 1·54[13]), da die Molwärme bei dieser Temperatur $C_v = 6{\cdot}37$ und sämtliche Trägheitsmomente der Ammoniakmolekel so klein sind, daß die Molekel eine Anzahl Stöße überstehen wird, bevor ein Rotationsquant von einer Molekel an eine andere in irgendeiner Energieform abgegeben wird (als Translations- oder Rotationsenergie), so ist also zu setzen

$$1{\cdot}54 = \frac{x \cdot 3/2\,R + 1{\cdot}2\,(6{\cdot}37 - 3/2\,R)}{6{\cdot}37},$$

[11]) Siehe auch A. Eucken, Lehrbuch II, 1, S. 357. [12]) K. Schäfer und O. R. Foz Gazulla, Z. physik. Chem. (B) **52** (1942) 299. [13]) Siehe A. Eucken, loc. cit.

woraus man $x = 1·93$ an Stelle von 2·5 erhält[14]). Beim SO_2 sind die entsprechenden Werte $k = 1·48_5$ und $C_v = 7·32$; ein Trägheitsmoment ist verhältnismäßig klein, so daß wie setzen können

$$1·48_5 = \frac{x \cdot 3/2\,R + R + 1·2\,(7·32 - 5/2\,R)}{7·32},$$

woraus $x = 2·03$ folgt. Im Falle des Wasserdampfs bei 100° und 400° rechnen wir wieder ebenso wie beim NH_3, man erhält dann mit $k = 1·41$ bzw. $1·42_5$ und $C_v = 6·11$ bzw. $6·85$ $x = 1·63$ bzw. 1·71. Jedoch dürfte der für die Temperatur von 100° C berechnete x-Wert im Verhältnis etwas zu hoch sein, da der Wasserdampf bei 100° noch merklich assoziiert ist. Wenn man annimmt, daß bei 100° die Assoziation den Wert der Wärmeleitfähigkeit bei 1 Atm. Druck um etwa 2% erhöht, so wird man bei Beachtung dieser Tatsache auf einen x-Wert von 1·58 bei 100° C an Stelle von 1·63 geführt. Dieser Wert ordnet sich auch gut der Reihe von Werten an, die man bei 200° und 300° C erhält, nämlich $x = 1·63$ und $x = 1·67$, an denen keine merkliche Assoziationskorrektur anzubringen ist. Indem man bei CH_3Cl wegen des kleinen Trägheitsmomentes um die Figurenachse ebenso rechnet wie bei SO_2, erhält man bei 0° C mit $k = 1·55$ und $C_v = 7·36$ cal den Wert $x = 2·20$.

Bei den Gasen CO und NO, die ein noch verhältnismäßig kleines Trägheitsmoment besitzen, wird man in Gleichung (7) die Rotationswärme, wie schon auf S. 153 bemerkt wurde, mit einem zwischen 1·0 und 1·2 gelegenen Faktor multiplizieren müssen. Wir wählen hierfür den Wert 1·07, da beim N_2, einer dipollosen Molekel von ähnlichem Trägheitsmoment, mit diesem Faktor der gemessene k-Wert aus der korrigierten Gleichung (7) erhalten wird. Wir finden dann für NO bzw. CO bei 0° C die x-Werte 2·38 bzw. 2·39.

In Tabelle 1 sind die so berechneten Werte von $2·5 - x$ sämtlicher Dipolgase nebst den zugehörigen Dipolmomenten μ zusammengestellt, deren k-Werte in der Eucken schen Arbeit[15]) aufgezählt sind. Wir gewinnen damit einen Überblick über die Abweichungen vom normalen Chapman-Enskog-Faktor bei Dipolgasen.

Ein direkter Zusammenhang zwischen Dipolmoment und dem Wert von $2·5 - x$ ist so noch nicht erkennbar, da z. B. das CH_3Cl trotz

[14]) Beachtet man, daß Ammoniak zur Assoziation neigt, so ist, wenn man den Einfluß des Assoziationseffektes auf λ bei 1 Atm. auf 1 bis 2% veranschlagt, an Stelle von $k = 1·54$ zu setzen $k = 1·52$; man erhält dann $x \approx 1·88$. [15]) Zitat Nr. 6, S. 151.

eines hohen Dipolmomentes nur eine kleine Abweichung vom Idealwert 2·5 aufweist, wogegen das Ammoniak mit einem merklich kleineren Dipolmoment eine fast doppelt so hohe Abweichung zeigt.

Tabelle 1. Abweichungen vom CHAPMAN-ENSKOG-Faktor bei Dipolgasen.

Stoff	Temperatur °C	2·50 — x	$\mu \cdot 10^{18}$ (abs. Einheiten)
CO	0	0·11	0·11
NO	0	0·12	0·1
H_2O	100	0·92	1·84
H_2O	400	0·79	
SO_2	0	0·47	1·61
NH_3	0	0·62	1·46
CH_3Cl	0	0·30	1·86
CH_2Cl_2	0	0·40	1·57
$CHCl_3$[16])	0	0·0	1·15

Es ist auffallend, daß die Abweichungen des CHAPMAN-ENSKOG-Faktors vom Idealwert bei Dipolgasen verhältnismäßig hoch sind, während sonst bei dipollosen einatomigen Gasen nur geringe Abweichungen auftreten, selbst wenn das zwischen den Molekeln wirksame Kraftgesetz relativ stark variiert wird. Man muß jedoch bedenken, daß bereits die bloße Tatsache, daß die stoßenden Molekeln z. B. im Falle zweiatomiger Gase Rotationsenergie aufnehmen können, die oben (S. 150) erwähnte Vergrößerung d. m. f. W. stark herabsetzt, denn diese durch das Mitreißen der kälteren Molekeln bewirkte Vergrößerung der Weglänge sollte sich auch auf die Rotationsenergie auswirken, so daß ohne die Herabsetzung wesentlich größere Werte von $k = \lambda M / C_v \eta$ als 1·9 bei zweiatomigen Gasen zu erwarten wären. Man hat sich vorzustellen, daß bei den Stößen mehratomiger Molekeln bei der Übertragung von Rotationsenergie die Teilchen nach dem Stoß viel stärker nach den Seiten abgelenkt werden, als dies ohne Übertragung von Rotationsenergie der Fall wäre, wodurch eben die Herabsetzung des k-Wertes von 2·5 bei einatomigen auf 1·9 bei zweiatomigen Molekeln ohne Schwingungsenergie zustande kommt. Wir werden sehen (S. 165/166), daß die Wirkung der Dipolmomente dar-

[16]) Bei diesem Stoff kann man ebenfalls mit einer Assoziation rechnen, die die Wärmeleitung um sicherlich 1% vergrößert. Bei der Berechnung von x wurde dieser Umstand bereits berücksichtigt; andernfalls erhielte man nämlich negative Werte von 2·5 — x, was wohl als ausgeschlossen angesehen werden darf.

auf beruht, daß die Teilchen beim Stoß über Gebühr nach den Seiten bzw. nach hinten gestreut werden, so daß hierdurch die eben erwähnte Verringerung noch in stärkerem Maße auftritt.

Es wäre vielleicht besser, die Verringerung nicht bloß auf die Translation allein zu beziehen, wie dies hier bei der Berechnung von x geschehen ist, sondern auch auf die Rotation; da dies Verfahren aber bei solchen Gasen schwierig ist, bei denen die Rotationsquanten schlecht ausgetauscht werden, so ist das eingeschlagene Berechnungsverfahren, bei dem der gesamte Effekt auf die Translation bezogen wird, durchaus zweckmäßig. Zudem werden wir im folgenden den Effekt nicht absolut berechnen, sondern eine Kenngröße ermitteln, von der der Effekt eindeutig abhängt. Darum ist hier der Gesichtspunkt der Zweckmäßigkeit ausschlaggebend, und wir werden weiter mit den x-Werten bzw. ihrer Abweichung von dem Idealwert 2·5 operieren. Abweichungen von der Größenordnung 1 müssen wir jetzt also als durchaus plausibel ansehen.

3. Zusammenhang von x mit anderen molekularen Daten.

Zur weiteren Klärung müssen wir jetzt den Stoß zwischen zwei Einzelpartikeln ein wenig genauer verfolgen. Wir denken uns zu diesem Zweck den einen Stoßpartner im Ursprung festgehalten, dann kann die Bewegung des zweiten Teilchens um das erste mit Hilfe des Flächen- und Energiesatzes beschrieben werden. Der letztere nimmt hier die Form an:

$$\frac{1}{2}\, m_r(\dot{r}^2 + r^2\dot{\varphi}^2) + \frac{a}{r^n} - \frac{b}{r^{n'}} + E_d = \frac{1}{2}\, M_r w_r^2, \tag{8}$$

wo m_r die reduzierte Masse, w_r die Relativgeschwindigkeit, r und φ die Polarkoordinaten des heranfliegenden Teilchens und $a/r^n - b/r^{n'} + E_d$ die potentielle Energie der Teilchen ist; diese haben wir dabei eingeteilt in einen Anteil, der nur vom Abstand r der Schwerpunkte, und einen solchen E_d, der von den Dipolmomenten abhängt. Der zweite Anteil hängt dann auch von der Art der Orientierung der Achsen der Dipolmomente zueinander ab; dieser Anteil stellt das gegenüber dem Normalfall neu hinzutretende Glied in der Energiegleichung dar. Da der Flächensatz wie bei einatomigen Gasen die Gestalt

$$r^2\dot{\varphi} = \text{const} = p \cdot w_r \tag{9}$$

mit dem Stoßparameter p behält, so kann man sich bei der Diskussion des abweichenden Verhaltens des Stoßverlaufs bei Dipolgasen gegen-

über Gasen ohne Dipolmoment auf die Diskussion des Energiegliedes E_d beschränken, wenn man die Bahnkurven nicht selbst berechnen will, sondern sich nur dafür interessiert, von welchem Parameter die Abweichung vom Normalverlauf abhängen wird. Das Wechselwirkungspotential zweier Dipole ist nun

$$E_d = \frac{2\mu^2}{r^3} \cdot f(\vartheta_1 \psi_1 ; \vartheta_2 \psi_2). \tag{10}$$

Hier bedeutet f eine Funktion, die von der Orientierung ϑ, ψ der Dipole zueinander abhängt, zwischen den Grenzen $+1$ und -1 veränderlich ist und deren genaue Gestalt für die folgenden Überlegungen nicht benötigt wird; es ist nur wesentlich, daß die räumliche Mittelung über f den Wert 0 ergibt; denn bei Dipolen werden immer durch Umkehr eines Dipols zwei Lagen erhalten, die entgegensetzt zueinander sind, da die Anziehung in der einen Lage ebenso groß ist wie die Abstoßung in der anderen. Kämen sämtliche gegenseitigen Orientierungen der Dipole gleich oft vor, so würde die Wirkung des Dipolgliedes nicht ins Gewicht fallen; bei endlichen Temperaturen überwiegen jedoch die mit einer Anziehung verbundenen Orientierungen (Boltzmannsche Verteilung).

Der Einfluß dieser Orientierung auf die gesamte Bahn der Teilchen hängt nun auch sehr davon ab, wie schnell das heranfliegende Teilchen seine Orientierung ändern kann; denn wenn ein Teilchen auf seiner Bahn zufällig die Orientierung nach dem Ursprung, in dem sich das andere Teilchen befindet, besitzt, so geht diese Orientierung im nächsten Augenblick verloren, da sich während des Umlaufs die Richtung vom Ursprung nach dem umlaufenden Teilchen dauernd ändert. Somit erhält man im Mittel einen stärkeren Einfluß des Dipolgliedes, wenn die Molekel die Fähigkeit besitzt, sich schnell in eine bestimmte Richtung einzustellen. Hierzu ist aber erforderlich, daß die Molekel ein kleines Trägheitsmoment besitzt; damit wird sofort verständlich, daß gerade der Wasserdampf und das Ammoniak so starke Abweichungen des x-Wertes vom Idealwert 2·5 aufweisen, weil diese Molekeln von den in Tabelle 1 angegebenen die kleinsten Trägheitsmomente besitzen.

Einen Parameter, von dem die Größe von x nun abhängt, gewinnen wir wie folgt: Die Kraft, die von einem Dipol auf einen einfachen Pol ausgeübt wird, ist $-\frac{2\mu}{r^3} e$, wenn die Ladung in der Richtung der Dipolachse gelegen ist. Das Drehmoment $\mathfrak{M}$, welches auf

einen dort quer zur Dipolachse gelegenen Dipol ausgeübt wird, ist demnach

$$\mathfrak{M} = -\frac{2\mu}{r^3} e \cdot d = -\frac{2\mu \cdot \mu_1}{r^3}, \tag{11}$$

wenn wir mit μ_1 das Dipolmoment $e \cdot d$ des zweiten Dipols bezeichnen. Im Falle molekularer Dipole gleichen Ursprungs gilt natürlich $\mu = \mu_1$. Nach den Gesetzen der Mechanik verursacht dieses Drehmoment eine Winkelbeschleunigung $\dot{\omega}_1$ des zu verdrehenden Teilchens der Größe

$$\dot{\omega}_1 = \frac{\mathfrak{M}}{\Theta} = -\frac{2\mu^2}{r^3\Theta}, \tag{12}$$

sofern wir mit Θ das Trägheitsmoment um die gerade in Betracht kommende Achse bezeichnen. Innerhalb der Zeit dt, in der die heranfliegende Molekel um die ruhende eine Drehbewegung um einen kleinen Winkel $d\varphi$ beschreibt, wird durch dieses Drehmoment eine Winkel-

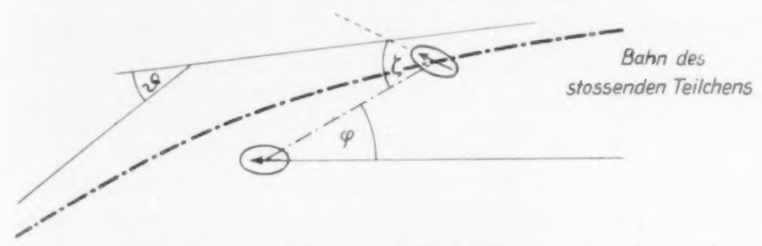


Abb. 1. Konfiguration der Teilchen beim Stoß.

geschwindigkeit $\dot{\omega}_1 \cdot dt$ der Drehachse der heranfliegenden Molekel erzeugt. Bei festem $d\varphi$ ist nun dt von der Ordnung r/w_r, da $dt/d\varphi = 1/\omega$ von dieser Ordnung ist, wenn ω die Winkelgeschwindigkeit des Polarwinkels bezeichnet. Diese dynamische Winkelgeschwindigkeit von der Ordnung[17])

$$\omega_1 = \frac{2\mu^2}{r^2 w_r \cdot \Theta} \tag{12 a}$$

vergleichen wir nun mit der rein kinematischen Winkelgeschwindigkeit ω_3, die den Winkel ζ der Dipolachse gegen den Radius Vektor (Abb. 1) allein durch die Bewegung der Teilchen umeinander ohne Berücksichtigung drehender Kräfte erleiden würde. Diese Winkelgeschwindigkeit ist offenbar gleich der Winkelgeschwindigkeit $\dot{\varphi}$, die

[17]) Auf Faktoren, die von den Winkeln der Dipolachse zum Radius Vektor abhängen, wird hier verzichtet, da es uns lediglich auf die Dimension des zu erhaltenden Ausdrucks ankommt, aber nicht auf hinzukommende dimensionslose Faktoren wie $\sin\varphi$ oder dergleichen.

von der Ordnung w_r/r ist. Indem wir wieder nur die Größenordnung von ω_2 angeben, setzen wir

$$\omega_2 = \frac{w_r}{r}. \tag{13}$$

Wir können nun allgemein sagen, daß die charakteristische Dipolwirkung bei einer um so größeren Zahl von Stoßkonfigurationen in Erscheinung tritt, je größer ω_1 im Verhältnis zu ω_2 sein wird[18]).

Ohne die Stoßkonfigurationen im einzelnen noch näher zu untersuchen und umständliche Mittelungen über diese vorzunehmen, dürfen wir vermuten, daß die dimensionslose Größe[19])

$$\frac{\omega_1}{\omega_2} = \frac{2\,\mu^2}{\Theta \cdot r\,w_r^2} \tag{14}$$

in eindeutiger Weise mit den Abweichungen vom normalen CHAPMAN-ENSKOG-Faktor bei Dipolgasen in Verbindung steht. Der Ausdruck (14) ist noch keine charakteristische Molekularkonstante, da r und w_r sich beim Stoß ändern; wir gelangen aber zu einer solchen, wenn wir für r den Molekulardurchmesser σ und für w_r^2 einen geeigneten Mittelwert einführen. Der Mittelwert von w_r^2 beträgt:

$$\overline{w_r^2} = \overline{(u_1 - u_2)^2} + \cdots = \overline{u_1^2} + \overline{u_2^2} - 2\,\overline{u_1 u_2} + \cdots,$$

wenn u_1 und u_2 usw. die Komponenten der Geschwindigkeiten der Einzelmolekeln sind. Da hier die Mittelwerte $\overline{u_1 \cdot u_2}$ verschwinden, denn es kann mit einem u_1- mit gleicher Wahrscheinlichkeit ein positiver wie auch ein negativer u_2-Wert gekoppelt sein, so folgt:

$$\overline{w_r^2} = \overline{w_1^2} + \overline{w_2^2} = \frac{6\,kT}{m} = \frac{3\,kT}{m_r}. \tag{15}$$

Dieser Mittelwert entspricht aber nicht den Relativgeschwindigkeiten, die in der Nähe des gestoßenen Teilchens beobachtet werden, da diese durch die beschleunigende Anziehungskraft vergrößert werden. Nach dem Energiesatz gilt hier

$$\frac{1}{2}\,m_r w_r^2 + E_p(r) = \frac{1}{2}\,m_r \overline{w_r^2}. \tag{16}$$

[18]) Wir beschränken uns also auf die Erfassung der Drehwirkungen der Dipolkräfte beim Stoß; die absolute Größe der zusätzlichen Wechselwirkungs**energie** ist weniger wesentlich, da für den Fall, daß die Dipolkraft eine normale r^n-Kraft wäre, die nicht von der gegenseitigen Orientierung der Achsen abhinge, der Einfluß auf den CHAPMAN-ENSKOG-Faktor ebenso gering sein dürfte wie bei sämtlichen übrigen r^n-Kräften.

[19]) Zur gleichen Größe wären wir übrigens gekommen, wenn wir an Stelle der Winkelgeschwindigkeit ω_2 die Beschleunigung $\dot{\omega}_2$ von der Ordnung w_r^2/r^2 gebildet und diese mit $\dot{\omega}_1$ von Gleichung (12) ins Verhältnis gesetzt hätten.

wenn mit $E_p(r)$ der nur von r abhängende Teil der Wechselwirkungskraft bezeichnet wird. Bei unmittelbarer Berührung $r = \sigma$ erhalten wir die größten w_r-Werte. Ersetzen wir $E_p(\sigma)$ gemäß

$$E_p(\sigma) = -\frac{3}{2} kC \tag{17}$$

durch die SUTHERLANDsche Konstante C[20]) (k = BOLTZMANNsche Konstante), so folgt aus (16) unter Beachtung von (15)

$$\frac{3}{2} k(T + C) = \frac{1}{2} m_r w_r^2 = \frac{1}{4} m w_r^2,$$

also

$$6 k(T + C) = m w_r^2. \tag{18}$$

Diesen größten Geschwindigkeitswert zu verwenden, wäre jedoch ebenso unberechtigt wie die Benutzung des kleineren Wertes (15). Da jedoch die Konfigurationen der Molekeln für die gesamten Stoßbahnen das größere Gewicht haben, bei denen r relativ klein ist, so werden wir als Mittelwert von w_r^2 einen solchen einsetzen, der näher bei dem Werte (18) gelegen ist. Wir setzen hierzu[21])

$$\frac{6 k(T + 3/4 \cdot C)}{m} = w_r^2. \tag{18 a}$$

Damit erhalten wir aus (14) den charakteristischen Parameter:

$$P = \frac{\mu^2 \cdot M}{3\, \Theta\, \sigma_\infty\, R(T + 3/4 \cdot C)}, \tag{19}$$

wenn wir noch $R/M = k/m$ (R = Gaskonstante) einsetzen. Hier haben wir zur besseren Kennzeichnung den Molekulardurchmesser σ_∞ genannt, es ist also von der durch die SUTHERLAND-Korrektion bedingten Vergrößerung des Durchmessers σ in Gleichung (19) abzusehen. Bei Molekeln mit verschiedenen Trägheitsmomenten werden wir Θ nur über die Momente mitteln, die für diejenigen Drehungen charakteristisch sind, bei denen der molekulare Dipol tatsächlich seine Richtung ändert. So scheidet z. B. beim NH_3 das Trägheitsmoment um die Figurenachse senkrecht zur H_3-Ebene aus. Die Mitteilung über die restlichen Dipolmomente nehmen wir dann gemäß

$$\frac{1}{\Theta_2} + \frac{1}{\Theta_2} = \frac{2}{\Theta} \tag{20}$$

vor.

---

[20]) Siehe A. EUCKEN, Lehrbuch II, 1, S. 308/309. [21]) Da P in Gleichung (19) von Gas zu Gas sehr stark veränderlich ist, so ist eine wesentlich genauere Bestimmung des vor C stehenden Faktors entbehrlich, zumal die von verschiedenen Autoren gemessenen Werte der SUTHERLANDschen Konstanten recht unterschiedlich sind.

Die eben durchgeführte Bestimmung des charakteristischen Parameters P machte nur von klassisch mechanischen Vorstellungen Gebrauch, jedoch dürfte sich hieran nichts ändern, wenn man quantenmechanische Vorstellungen hinzunimmt, die quantisierte Rotationsbewegung der Molekeln wird durch die Wechselwirkung der Dipole so weit gestört, daß die Molekeln länger in den Lagen verweilen, die einer Dipolanziehung entsprechen, und während des Umlaufs bewirkt die Wechselwirkung, daß auch im zeitlichen Ablauf eine solche Lage möglichst von einer zweiten abgelöst wird, bei der ebenfalls eine Anziehung herrscht. Der charakteristische Parameter für die Stärke dieses Dipoleinflusses wird immer die in (19) definierte Göße P sein. Auch eine beim Stoß eintretende Änderung der Rotationsquantenzahlen wird wesentlich durch ω_2/ω_1, also durch P, mitbestimmt sein.

Wir überzeugen uns zunächst noch davon, daß die Dipolwechselwirkung die Bewegung der Molekeln beim Stoß wirklich so modifiziert, daß das Verhältnis $\lambda \cdot M/C_v \cdot \eta$ gegenüber dem Idealwert verkleinert wird. Die Streuwirkung, die beim Stoß von den gestoßenen auf die stoßenden Partikeln zu konstatieren ist, wird durch die Dipolwechselwirkung vornehmlich bei großen resultierenden Streuwinkeln heraufgesetzt, denn in diesen Fällen ist auch die Änderung des Winkels ζ in Abb. 1 während der ganzen Bewegung klein, so daß für die speziellen Stöße ω_2 relativ klein bleibt, woraus im Rahmen unserer Darlegungen folgt, daß die Dipolwirkung gerade dann sehr groß ist. Bei Streuwinkeln von etwa 90° wird dagegen ω_2 bei der Bewegung häufig relativ groß werden, so daß sich bei diesen Stoßbewegungen die Wirkung der Dipole am wenigsten bemerkbar machen wird. Die Intensität J der Streuung in Abhängigkeit vom Streuwinkel ϑ wird also bei Dipolgasen gegenüber dipolfreien Gasen für sehr stumpfe Winkel ϑ auf Kosten der rechten und spitzen Winkel vergrößert sein. Nun ist der Stoßquerschnitt für die Wärmeleitung und Diffusion durch das Integral über die Streuintensität[22])

$$\sigma_\lambda^2 = 4\int_0^\pi J(\vartheta)\sin^2\frac{\vartheta}{2}\cdot\sin\vartheta\,\lambda\vartheta \tag{21}$$

zu definieren, während der für die Viscosität maßgebende Streuquerschnitt durch das Integral

$$\sigma_\eta^2 = 3\int_0^\pi J(\vartheta)\sin^2\vartheta\cdot\sin\vartheta\,\lambda\vartheta \tag{21a}$$

[22]) Siehe A. Eucken, Lehrbuch II, 1, S. 355/356.

gegeben wird. Vergrößert man nun $J(\vartheta)$ für große Winkel auf Kosten der rechten, so wird dadurch sicher σ_λ^2 mehr vergrößert als σ_η^2, da $\sin^2 1/2\,\vartheta \sin\vartheta$ bei den großen Winkeln sein Maximum hat, während das Maximum von $\sin^3\vartheta$ gerade bei 90° gelegen ist. Wenn also der für die Wärmeleitung maßgebende Querschnitt stärker vergrößert wird, so muß die Wärmeleitung der Dipolgase im Verhältnis zu ihrer Viscosität herabgesetzt werden, weil mit wachsendem Querschnitt die m. f. W. und damit auch die Wärmeleitfähigkeit abnehmen muß.

Es bleibt uns nun noch übrig, zu prüfen, ob mit wachsendem Parameter P[23]) die $(2·5-x)$-Werte, d. h. die Abweichungen von dem Idealwert 2·5, zunehmen. In der folgenden Tabelle 2 finden wir eine Zusammenstellung der P-Werte der in Tabelle 1 aufgeführten Gase sowie die zu ihrer Berechnung erforderlichen Werte von μ, Θ, σ_∞ usw.

Tabelle 2. Berechnung des charakteristischen Parameters aus anderen molekularen Daten.

Stoff	CO	NO	H_2O		SO_2	NH_3	CH_3Cl	CH_2Cl_2	$CHCl_3$
$\mu \cdot 10^{18}$	0·11	0·1	1·84		1·61	1·46	1·86	1·57	1·15
$\Theta \cdot 10^{10}$	14·43	16·51	1·493		21·5	2·78	61	~ 25	405
$\Theta_1 \cdot 10^{40}$	—	—	0·996		12·3	2·78	61	—	540
$\Theta_2 \cdot 10^{40}$	—	—	2·981		85·5	2·78	61	—	325
$\sigma \cdot 10^8$	3·23	3·10	2·29		3·82	2·52	3·60	4·03	4·41
C	101	128	961		306	626	441	450	462
M	28	30	18		64	17	50·5	85	119·5
T	273	273	373	673	273	273	273	273	273
P	0·0835	0·0637	65·4	51·3	16·1	27·9	5·28	13·6	0·572

Die so berechneten P-Werte und die zugehörigen x-Werte der Tabelle 1 ergeben bei graphischer Auftragung (Abb. 2, S. 164) erwartungsgemäß eine monoton verlaufende glatte Kurve[24]). Der einzige Punkt, der hier herausfällt, ist der dem $CHCl_3$ entsprechende x-Wert. Jedoch braucht der Wert von k wegen der hohen Molwärmen in diesem Falle nur um ~ $3\,^1/_2$% verkleinert zu werden, um die Diskrepanz zu beseitigen; es genügt also, wenn λ und η in entgegengesetzter Richtung je um nicht ganz 2% geändert werden. Ein solcher Fehler liegt aber

[23]) Die Bedeutung des Parameters P ist, daß bei gleichem P die Bewegungen der Teilchen umeinander ähnlich verlaufen. P kann also in diesem Sinne mit der REYNOLDSschen Zahl, der Kenngröße bei Strömungserscheinungen verglichen werden. Die REYNOLDSsche Zahl ist ähnlich wie P der Quotient zweier gleichdimensionierter Größen, nämlich der Beschleunigungsarbeit und der Reibungsarbeit. [24]) Der in Abb. 2 nicht mit aufgenommene, dem SO_2 entsprechende Punkt liegt gleichfalls auf der Kurve.

durchaus im Bereich der Möglichkeit. Das abnorme Verhalten des $CHCl_3$ wurde bereits in der mehrfach zitierten EUCKENschen Arbeit erwähnt und eine fehlerhafte Bestimmung von k in Erwägung gezogen. In der dortigen Darstellung wäre jedoch zur Behebung der Diskrepanz eine Änderung von k von über 10% erforderlich gewesen, um so mehr wird man eine Korrektur des k-Wertes von 3 bis 4% für wahrscheinlich halten. Der Verlauf der in Abb. 2 gezeichneten Kurve ist zudem in dem Gebiet $P < 3$ nur mäßig genau festlegbar, da ein Fehler in der experimentellen Bestimmung von k beim NO und CO von etwa 1% die x-Werte dieser Gase prozentual merklich ändert, wodurch die Kurve der Abb. 2 in diesem Gebiet merklich verlagert

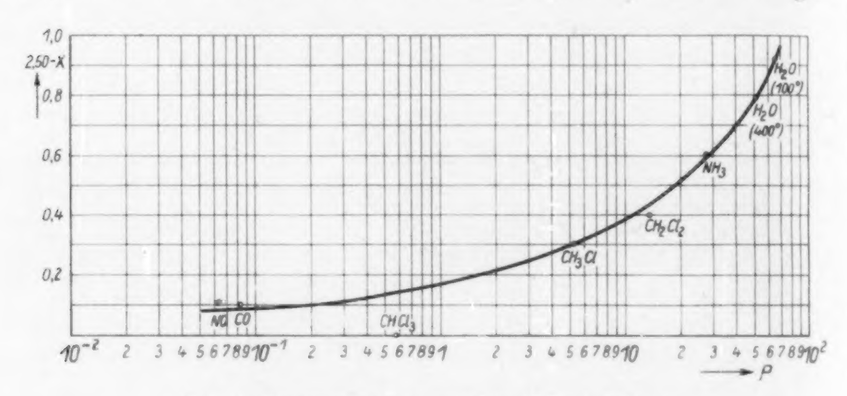


Abb. 2. Zusammenhang zwischen P und $2{,}50 - x$.

wird; es ist dann sehr wohl möglich, daß dann der dem $CHCl_3$ entsprechende Punkt der Kurve nicht mehr so stark herausfällt, wie es zunächst den Anschein hat.

Auffallend ist, daß der gefundene Parameter P über drei Zehnerpotenzen variiert, während $2{,}5 - x$ sich nur um eine Zehnerpotenz ändert — dies war der Grund dafür, daß bei der Darstellung der Abb. 2 ein logarithmischer Maßstab für P gewählt wurde —, daß also die $(2{,}5 - x)$-Werte bei kleinem P verhältnismäßig groß sind. Die Größe P ist darum zwar für eine allgemeine Charakterisierung der Abweichungen des Verhältnisses $\frac{\lambda_{\text{trans}} M}{C_{v\,\text{trans}} \cdot \eta}$ vom Idealwert 2,50 geeignet, jedoch stellt sie ein ungeeignetes Maß für die zu erwartende ungefähre Größe dieser Abweichung dar.

Der Parameter P ergab sich durch die Division der Winkelgeschwindigkeiten ω_1 und ω_2; dabei hatten wir in den Gleichungen (12)

bis (14) von der Winkelabhängigkeit dieser Geschwindigkeiten abgesehen, da es uns nur auf die Größenordnung ankam (Fußnote 17, S. 159). Bei kleinem P wird nun der Einfluß der drehenden Dipolkraft immerhin bei den Stößen noch merklich sein, bei denen der Streuwinkel ϑ bei 180° gelegen ist, da in diesem Winkelbereich ω_2 wegen seiner Winkelabhängigkeit während des ganzen Stoßes klein bleiben wird. Bei $\vartheta\ 180^\circ$ ändert sich das Integral (21) verhältnismäßig mehr als das Integral (21a), deren Änderungen ja für die x-Werte nach S. 152 maßgebend sind. Man kann sich nämlich den Einfluß der Dipolkräfte so vorstellen, daß einige Molekeln, die sonst über kleinere Winkel gestreut werden, jetzt in den Streubereich $\vartheta > \vartheta_p$ fallen. Bei dem Integral (21) bedingen nun diese Teilchen, wenn ϑ_p in der Nähe von 180° gelegen ist, eine verhältnismäßig starke Zunahme des Integrals, da $\sin \vartheta/2$ mit $\vartheta \approx 180^\circ$ in der Nähe von 1 gelegen ist. Bei dem Integral (21a) ist der Effekt der umgekehrte, da die Teilchen aus Gebieten, in denen sie mehr zum Integral beitragen, in solche übertreten, in denen sie weniger beitragen. Es wird also der für λ maßgebende Querschnitt bei kleinen P-Werten vergrößert, der für η maßgebende verkleinert, womit eine starke Abnahme von k verbunden ist. Bei größeren P-Werten wird einerseits der λ-Querschnitt verhältnismäßig nicht mehr so stark vergrößert, da auch Gebiete mit kleinerem $\sin \vartheta/2$ ins Gewicht fallen, zum anderen wird der η-Querschnitt wieder vergrößert, da das Integral bei $\vartheta = 90^\circ$ symmetrisch ist, so daß Teilchen, die etwa an Stelle über einen Winkel von 80° nun über einen von 90° gestreut werden, wegen $\sin 90^\circ > \sin 80^\circ$ eine Vergrößerung des betreffenden Teils des Integrals bewirken. Somit muß also die Zunahme von x wesentlich schwächer als proportional P erfolgen. Die theoretische Ermittlung des genauen funktionalen Zusammenhangs zwischen P und x würde im Prinzip eine ähnliche — jedoch in der Durchführung noch wesentlich kompliziertere — Rechnung erfordern wie die zur Bestimmung des Chapman-Enskog-Faktors führende. Es mag hier genügen, den allgemeinen Zusammenhang zwischen P und x sowie eine Eigenschaft der Funktion $x\,(P)$, nämlich ihre schwache Zunahme, vom theoretischen Standpunkt erörtert zu haben.

Nach den Ausführungen wird es nicht weiter wundern, daß eine Funktion des Typs P^n mit einem geeigneten $n < 1$ ein brauchbares Maß für die Abweichung des Verhältnisses $\lambda M/C_v \eta$ des Translationsanteils bei Dipolgasen ist, d. h. daß $2{\cdot}5 - x$ angenähert proportional P^n

gesetzt werden kann. Die Tabelle 3 zeigt, daß innerhalb des experimentell zugänglichen Intervalls die Beziehung $2{\cdot}5 - x = \text{const} \cdot P^{0{\cdot}45}$ gut erfüllt ist; daß *CO* und *NO* herausfallen, liegt an ihren kleinen x-Werten. Man braucht, um eine Übereinstimmung zu erzielen, nur eine Verringerung der diesbezüglichen $2{\cdot}5 - x$-Werte um 0·05, was, wie schon oben betont wurde, durchaus im Bereich des Möglichen liegt. Wie überhaupt die Schwankungen von $x/P^{0{\cdot}45}$ in Tabelle 3 durch geringfügige Änderungen von x, die sämtlich im Bereich der experimentellen Fehler liegen, beseitigt werden können.

Tabelle 3.

Stoff	$2{\cdot}5 - x$	$P^{0{\cdot}45}$	$\frac{(2{\cdot}5 - x)}{P^{0{\cdot}45}} \cdot 10^2$
CO	0·11	0·33	33
NO	0·12	0·29	40
H_2O (100°)	0·92	6·57	14·0
H_2O (400°)	0·79	5·89	13·4
SO_2	0·48	3·49	13·7
NH_3	0·62	4·48	13·8
CH_3Cl	0·30	2·12	14·1
CH_2Cl_2	0·44	3·24	12·4
$CHCl_3$	0·0	0·78	—

Die Wirkung der Dipolkraft beruht also jedenfalls auf einer stärkeren Bevorzugung der Streurichtung über große Winkel ϑ. Da sich nun dieser Winkel ϑ auf das System bezieht, indem ein Teilchen festgehalten wird (Einführung der reduzierten Masse auf S. 157), so ergibt sich bei Umrechnung auf das normale Koordinatensystem, in dem beide Teilchen bewegt sind, eine bevorzugte seitliche Streuung. Da wir oben (S. 156) festgestellt hatten, daß bei rotationsfähigen Molekeln ebenfalls eine solche seitliche Streuung deutlich hervortritt, die die starke Erniedrigung des k-Wertes gegenüber dem Idealwert 2·5 bewirkte, so wird es jetzt plausibel erscheinen, daß der Einfluß der Dipolkräfte auf die x-Werte verhältnismäßig groß ist. Durch die Dipolkräfte wird zudem die drehende Bewegung der Teilchen beim Stoß stark beeinflußt, so daß die Übertragung der Rotation hierdurch begünstigt wird; nach S. 156 ist damit wieder eine starke Erniedrigung des k-Wertes verknüpft.

Eine Folgerung unserer Überlegungen mag noch besonders hervorgehoben werden. In Gasmischungen kann man die gesamte Wärme-

leitfähigkeit in die Komponenten zerlegen, wobei freilich im allgemeinen die partiellen Wärmeleitfähigkeiten der Komponenten in der Mischung nicht mit den Wärmeleitfähigkeiten der reinen Komponenten übereinstimmen, denn die m. f. W. sind in Mischungen andere als in reinen Komponenten[25]). Da jedoch die Ermittlung der m. f. W. der einzelnen Komponenten in vielen Fällen mit Hilfe der zur Verfügung stehenden molekularen Daten (Stoßquerschnitt, SUTHERLAND-Konstanten usw.) möglich ist, so sollte auch eine Berechnung der Wärmeleitung der gesamten Mischung gelingen. Es zeigte sich nun bei einer kürzlich am hiesigen Institut durchgeführten Präzisionsmessung[26]) der Wärmeleitfähigkeit von $Ar-H_2O$-Mischungen (mit 2 bis 5% H_2O-Zusatz), daß dies nicht gelingt, wenn man den k-Wert des H_2O ebenso wie in reinem H_2O zu $k = 1{\cdot}4$ ansetzt, daß man vielmehr $k(H_2O)$ zu 1·8 annehmen muß[27]), um mit dem Experiment in Einklang zu stehen. Da in diesen Mischungen mit kleinem H_2O-Zusatz der Wasserdampf praktisch nur mit Ar-Molekeln zusammenstößt, so muß die Verringerung des k-Wertes durch die Dipolwechselwirkung praktisch ganz in Fortfall kommen, da Ar kein Dipolmoment hat und in Gleichung (19) bei Mischungen $\mu_1 \cdot \mu_2$ an Stelle von μ^2 einzusetzen ist, so daß dann $P = 0$ und $x = 0$ gilt. Der gefundene Wert $k_{\text{Misch.}} = 1{\cdot}8$ entspricht nun ziemlich genau dem Wert, den man nach einer Gleichung der Gestalt (7) bzw. (7a) für H_2O bei 0° C berechnet; der Befund ist also mit unseren allgemeinen Überlegungen durchaus im Einklang.

Herrn Prof. EUCKEN danke ich für mehrere fördernde Diskussionen während der Durchführung der Arbeit.

[25]) Siehe z. B. A. EUCKEN, Lehrbuch II, 1, S. 313. [26]) Die Messungen wurden von Herrn W. RATING im Rahmen seiner Dissertation ausgeführt. [27]) Bei dieser Bestimmung mußte unter anderem beachtet werden, daß nach H. GRÜSS und H. SCHMICK [Wiss. Veröff. Siemens-Konzern 7 (1928/9) 218] für die SUTHERLAND-Konstante in derartigen Mischungen $C_{1,2} = 0{\cdot}733 \sqrt{C_1 \cdot C_2}$ an Stelle $\sqrt{C_1 \cdot C_2}$ zu setzen ist.

Göttingen, Physikalisch-Chemisches Institut der Universität.
18. Dezember 1942.

Der Aufbau einer Mikrozelle zur Bestimmung elektrolytischer Leitfähigkeiten.

Von

Hermann Schwan.

(Mit 5 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 8. 1. 43.)

Es wird der Aufbau einer Mikrozelle angegeben, mit der es möglich ist, den spezifischen Widerstand von geringsten Flüssigkeitsmengen zu bestimmen. Der Volumenbedarf beträgt nur etwa 1 mm³. Die Genauigkeit der Messung wird durch die jeweils vorliegende Brückenanordnung und die erzielte Temperaturkonstanz bedingt. Sie beträgt im vorliegenden Fall ±0·6%. Die durch Polarisationseinflüsse bedingte Verfälschung der Ergebnisse ist geringer als 0·1%, wenn der spezifische Widerstand der Flüssigkeit mindestens 150 Ohm · cm und die Meßfrequenz mindestens 2000 Hz betragen. Die bei geringeren Widerständen ermittelten Fehler sind bei kleiner Leistung des Generators stromstärkenunabhängig und können aus einer wiedergegebenen Kurvenschar in Abhängigkeit von der Frequenz entnommen werden.

In der vorliegenden Arbeit soll über den Aufbau einer Leitfähigkeitszelle mit minimalem Flüssigkeitsbedarf berichtet werden. Diese Mikrozelle befindet sich mit gutem Erfolg in Gebrauch und findet immer dann Anwendung, wenn es gilt, den elektrischen Widerstand von kleinsten Flüssigkeitsmengen zu bestimmen. Bei ihrer Entwicklung wurden die folgenden Forderungen aufgestellt:

1. Geringster Flüssigkeitsbedarf.
2. Vernachlässigbarer Einfluß von Polarisationseffekten.
3. Hohe Meßgenauigkeit.
4. Einfache Bedienung.

Fink und Gross[1]) haben 1935 von zwei Mikrozellen Mitteilung gemacht, die eine Flüssigkeitsmenge von 0·45 bzw. 0·80 cm³ benötigen. Die beiden als Kreisplatten ausgebildeten Platinelektroden von 3 mm Durchmesser sind in zylindrischen Hohlkörpern von 4 mm Durchmesser, wie in Abb. 1 dargestellt, angeordnet. Auf Platinmohrüberzug haben Fink und Gross verzichtet, um die bei verdünnten Lösungen störende Adsorption zu verhindern. Die Verfasser haben ihre Pipetten mit 0·1 norm. *KCl*-, 0·02 norm. *KCl*- und 0·01 norm.

[1]) A. Fink und Ph. Gross, Mikrochemie **18**, N. F. 12, 169 bis 174, 1935.

KCl-Lösungen untersucht und eine durch Polarisation bedingte Abhängigkeit der Widerstandskapazität von dem spezifischen Widerstand des Elektrolyten festgestellt. Die Abb. 2 gibt diese Abhängigkeit wieder. Als Einheit für die Widerstandskapazität sind hierbei die mit der 0·01 norm. KCl-Lösung bestimmten Werte benutzt worden, da bei der geringst leitenden Lösung die verfälschende Wirkung der Polarisation am geringsten ist. Bei dieser Art der Darstellung kann die durch die Polarisation bedingte Abweichung der Widerstandskapazität von dem Wert, der mit 0·01 norm. KCl gewonnen wurde, unmittelbar abgelesen werden. Dies bedeutet mit anderen Worten, daß der durch Polarisation bedingte Fehler der Widerstandsmessung für die von FINK

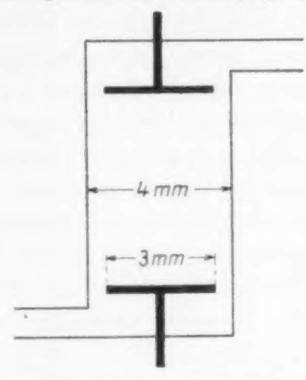


Abb. 1. Elektrodenanordnung in den Mikrozellen von FINK und GROSS.

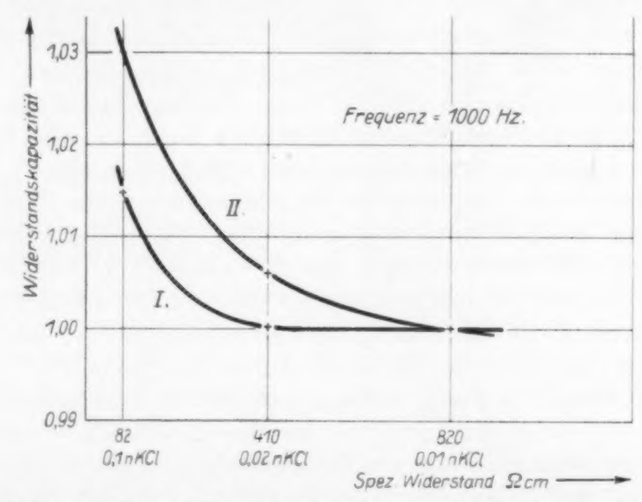


Abb. 2. Abhängigkeit der Widerstandskapazität von Mikrozellen vom spezifischen Widerstand des Elektrolyten. (Nach Angaben von A. FINK und PH. GROSS.)

und GROSS entwickelten Pipetten in Abhängigkeit von der Konzentration dargestellt ist. Wie der Abb. 2 entnommen werden kann, wird der Widerstand einer $^1/_{10}$ norm. KCl-Lösung mit der Zelle I um 1·5%, mit der Zelle II sogar um 3% falsch bestimmt. Die $^1/_{50}$ norm.

KCl-Lösung wird von der Zelle I praktisch richtig (Abweichung 0·3 ‰), von der Zelle II noch um 0·6% falsch bestimmt. Es läßt sich daher sagen, daß die Pipette I den Leitwert von *KCl*-Lösungen, die verdünnter als $^{1}/_{50}$ norm. *KCl* sind, richtig zu ermitteln gestattet, während die Pipette II über den gesamten untersuchten Konzentrationsbereich fehlerhafte Ergebnisse bedingt. Die Pipette I, das ist die Zelle mit größerem Flüssigkeitsbedarf, bedingt offenbar deshalb genauere Resultate, weil Elektrodenabstand und damit auch Flüssigkeitswiderstand entsprechend größer als bei Pipette II sind. Die Verfasser geben an, daß sie nur Messungen in Konzentrationsbereichen durchgeführt haben, für die vorher die Widerstandskapazität ermittelt wurde. Da aber nicht erwiesen ist, daß alle anderen Lösungen an Platinelektroden die quantitativ gleichen Polarisationseffekte bedingen wie *KCl*-Lösungen gleicher Leitfähigkeit, dürften unseres Erachtens die von den Verfassern an anderen Lösungen bestimmten Werte nicht als gesichert zu betrachten sein. Wir sind der Ansicht, daß elektrolytische Leitfähigkeitsmessungen nur dann als sicher gelten, wenn die etwa mit *KCl*-Lösungen aufgenommene „Polarisationscharakteristik" der benutzten Zelle im verwandten Konzentrationsbereich konzentrationsunabhängige Werte für die Widerstandskapazität bedingt. Zusammenfassend läßt sich also über die Zellen von FINK und GROSS sagen, daß die Zelle kleineren Inhaltes überhaupt nicht und die Zelle mit größerem Inhalt nur für Lösungen, die schlechter als eine $^{1}/_{50}$ norm. *KCl*-Lösung leiten, verwandt werden können, wenn eine Genauigkeit von einigen wenigen Promille gefordert wird. Dies gilt unter der Voraussetzung, daß die Frequenz, die die Verfasser in einer früheren Arbeit [2]) mit 1000 Hz angeben, beibehalten bleibt. Wird die Frequenz dagegen vergrößert, so ist mit einem geringeren Einfluß der Polarisation, im Gegenfalle mit größerem Fehler zu rechnen.

Die geringen uns zur Verfügung stehenden Flüssigkeitsmengen erforderten eine Mikropipette, deren Flüssigkeitsbedarf wesentlich geringer als der der von FINK und GROSS angegebenen Zellen ist. Die Zelle sollte vorzugsweise für Blut Verwendung finden, also für Lösungen, deren Leitvermögen kleiner als 0·01 reziproke Ohm · cm ist. Bei der vorliegenden Brückenanordnung ist die Meßfrequenz zwischen 200 Hz und 10000 Hz einstellbar. Die Pipettenkonstruktion und die Frequenz sollten nun so bestimmt werden, daß die Polarisation bei spezifischen Widerständen größer als 100 Ω · cm nicht mehr stört.

[2]) W. FINK und PH. GROSS, Mh. Chem. **63** (1933) 271.

Der Aufbau der neuen Zelle ergibt sich aus der Abb. 3. Die beiden Platinelektroden befinden sich an den Enden einer Bernsteinkapillaren *A* von 0·3 mm lichter Weite. Sie bestehen aus Platinzylindern von 3 mm Durchmesser und Höhe und sind in den hierfür an diesen Stellen weiter ausgebohrten Bernstein eingesetzt. Das Bohren der Kapillaren, die sich in den Platinzylindern mit gleicher lichter Weite fortsetzt, wurde in einem Arbeitsgang vorgenommen, um an den Grenzlinien Platin—Bernstein scharfe Kanten zu vermeiden. Dasselbe gilt für das dem gleichen Zweck dienende, nachfolgende Polieren des Kapillarraumes. Durch diese Behandlung gelang es, die das Gerinnen von Blut verhindernde Eigenschaft von glatten Bernsteingefäßen[3]) dienstbar zu machen: Blutproben, die nicht defibriniert waren und keinerlei Zusatz von Antigerinnungsmitteln enthielten, wurden bis zu

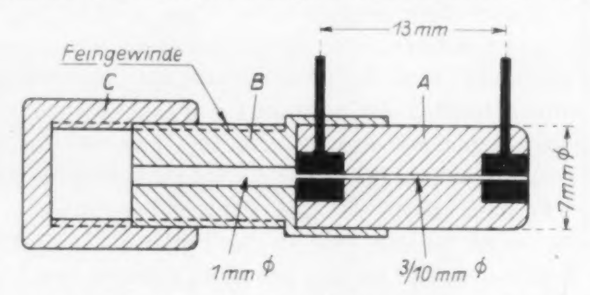


Abb. 3. Mikrozelle für Flüssigkeitsmengen von 1 mm³.

3 Stunden in der Zelle aufbewahrt, ohne daß Gerinnung eintrat. An die Platinelektroden sind Messingstifte angeschraubt, die nach außen führen und zur Anbringung der elektrischen Anschlüsse dienen. Auf die beschriebene Kapillare ist ein zweites, zylindrisch ausgebohrtes Bernsteingefäß *B* mit einem Innendurchmesser von 1 mm aufgesetzt. Diese zweite Gefäß ist außen mit einem Feingewinde versehen, auf dem sich ein ebenfalls aus Bernstein hergestellter, einseitig mit Boden versehener Zylinder *C* schrauben läßt. Das Einfüllen des Elektrolyten in die Zelle wird nun einfach in der Weise vorgenommen, daß das untere Ende der Zelle in den Flüssigkeitstropfen getaucht wird und der aufgeschraubte Teil *C* hochgeschraubt wird. Dadurch entsteht in der Kapillaren ein Unterdruck, der die Flüssigkeit hochsteigen läßt. Ist der Unterdruck etwas zu groß, so steigt die Flüssigkeit über die obere

[3]) H. Lampert, Die physikalische Seite des Blutgerinnungsproblems. Leipzig: Verlag Georg Thieme 1931.

Elektrode hinaus in die Kapillare mit dreifach größerem Durchmesser. Der hier vorliegende, etwa zehnfach größere Querschnitt bedingt ein nur geringes Weitersteigen der Flüssigkeit. So wird verhindert, daß der Elektrolyt nach Auffüllung des zweiten Gefäßes übertritt und das Feingewinde beschmutzt. Die Reinigung der Zelle erfolgt einfach und gründlich in der Weise, daß nach Entleeren und Abschrauben des Hutes mit einer Wasserstrahlpumpe destilliertes Wasser durchgesaugt wird. Die nachfolgende Trocknung erfolgt ebenfalls durch Herstellen eines mehrmals erneuerten Vakuums an der Wasserstrahlpumpe.

Der Durchmesser der Meßkapillaren war durch die Forderung nach geringstem Flüssigkeitsbedarf bestimmt. Aus dem gleichen Grunde darf der Elektrodenabstand nicht zu groß sein. Andererseits ist bei kleinem Elektrodenabstand mit großen Polarisationsfehlern zu rechnen. Der von uns gewählte Abstand von 13 mm wird beiden Tatsachen gerecht, wie weiter unten aus der Bestimmung der Polarisationsfehler folgt. Entsprechend dem Kapillardurchmesser von 0·3 mm ergibt sich das Volumen der Meßkapillaren zu $V = 0{\cdot}15^2 \cdot 15\,\pi = 1{\cdot}06 \approx 1\,\mathrm{mm}^3$. Der Flüssigkeitsbedarf ist also um das 450- bzw. 800fache geringer als der für die beiden von FINK und GROSS angegebenen Mikrozellen. Ein kleiner Tropfen reicht für eine Füllung bereits aus.

Mitbestimmend für den Einfluß der Polarisation sind Form und Größe der Elektroden. Die von uns gewählte Form ist durch die Forderung nach kleinem Flüssigkeitsbedarf bedingt. Jede andere Ausführung hätte eine Erweiterung der Kapillaren an den Elektroden bedingt und so zu einer größeren Elektrolytmenge geführt. Zur Bestimmung der Polarisationseinflüsse wurde der Widerstand der Mikrozelle bei verschiedenen Frequenzen und Konzentrationen gemessen und mit dem Widerstand einer polarisationsfreien Zelle, die mit dem gleichen Elektrolyten gefüllt war, verglichen. Der Quotient beider Widerstände muß bei hoher Frequenz und kleinem Leitvermögen des Elektrolyten einem Grenzwert zustreben. Die Abweichungen von diesem Grenzwert sind um so größer, je kleiner die Frequenz und der spezifische Widerstand des Elektrolyten sind, und werden durch Polarisation bedingt. In Prozent ausgedrückt, geben sie unmittelbar an, um wieviel Prozent bei den jeweils vorliegenden Bedingungen der spezifische Widerstand der eingefüllten Flüssigkeit falsch bestimmt wird. In Abb. 4 ist der Aufbau der polarisationsfreien Vergleichszelle angegeben. Die Zelle ist aus Glas hergestellt. Die beiden Elektroden bestehen aus zwei großflächigen Platinzylindern von 8 mm Durch-

messer und 10 mm Höhe. Ein Überzug mit Platinmohr erübrigte sich. Daß die Zelle selbst bei stark gesättigten Lösungen keine Polarisationsfehler zeigt, beweist die aus Tabelle 1 ersichtliche, vollkommen fehlende Frequenzabhängigkeit des Widerstandes aller untersuchten *KCl*-Lösungen. Die in der Tabelle auftretenden Schwankungen von maximal 0·4 % werden durch unvermeidliche Temperaturschwankungen von 0·2° C bedingt.

Tabelle 1. Frequenzabhängigkeit des Widerstandes verschiedener *KCl*-Lösungen in der Vergleichszelle.

Spezifischer Widerstand Ω cm	Frequenz in Hertz	Widerstand der Zelle Ω
2·98	10000	234
	5000	233
	2000	233
	1000	234
7·49	10000	585
	5000	584
	2000	585
	1000	586
$25{\cdot}4_7$	10000	1994
	5000	1994
	2000	1994
	1000	1996
82·7	10000	6480
	5000	6470
	2000	6460
	1000	6460
236·6	10000	18510
	5000	18500
	2000	18490
	1000	18490

Abb. 4. Aufbau der polarisationsfreien Vergleichszelle.

Die Messung des Widerstandes der Vergleichszelle und der Mikrozelle erfolgte in einer normalen Brückenschaltung bei Zimmertemperatur. Der Aufbau der Brücke und ihre Eichung sind an anderer Stelle beschrieben[4]). Die Widerstandskapazität der Vergleichszelle wurde mit einer sorgfältigst hergestellten 0,1 norm. *KCl*-Lösung wiederholt bestimmt. Als Niederfrequenzgenerator diente ein Schwebungssummer der Firma Rhode & Schwarz.

[4]) H. Schwan, Z. exper. Med. **109** (1941) 531 bis 545.

Die zu untersuchenden Lösungen wurden zunächst in der Vergleichszelle gemessen und dann mit der gleichen Flüssigkeit die Mikrozelle gefüllt und wieder gemessen. Da die Messungen unmittelbar aufeinander folgten, war der durch Temperaturschwankungen bedingte Fehler klein. Auf diese Weise wurden fünf Lösungen bei verschiedenen Frequenzen untersucht. Jede dieser fünf Versuchsreihen wurde insgesamt zwei- bis dreimal durchgeführt. Das Ergebnis ist in Tabelle 2 niedergelegt. Bei den schlechter leitenden Lösungen arbeitet die Brücke mehr kapazitiv. Infolgedessen werden die Messungen bei hohen Frequenzen durch die vorhandenen höheren Harmonischen etwas gestört. Aus diesem Grunde sind die Werte für eine Frequenz von 10000 Hz bei den Lösungen IV und V nicht bestimmt worden. Die Schwankung der Widerstandsverhältnisse bei gleichem spezifischem Widerstand und gleicher Frequenz ist ein Maß für die Reproduzierbarkeit der Messungen. Wie man der Tabelle 2 entnehmen kann, beträgt diese maximal $\pm 0{\cdot}6\,\%$. Da die Ablesegenauigkeit der Brückenanordnung je nach der Größe der vorliegenden Widerstände 0·1 bis 0·2% beträgt, muß ein maximaler Fehler von 0·4% auf anderen Ursachen beruhen. Hierfür kommen hauptsächlich Temperaturschwankungen in Betracht, denn einer Leitfähigkeitsänderung von 0·4% entspricht eine Temperaturdifferenz von nur 0·2%. Diese Temperaturänderung kann aber leicht bei dem Umfüllen der Flüssigkeit aus der Vergleichszelle in die Mikrozelle auftreten. Aus vorstehendem folgt, daß die Genauigkeit der Messungen nicht von der Mikrozelle, sondern vielmehr von dem Brückenaufbau und vor allem von den auftretenden Temperaturschwankungen abhängig ist. Bei Verwendung eines Thermostaten ließe sich daher die Reproduzierbarkeit der Messungen noch wesentlich verbessern.

Die maximale Leistung, die während der Messung an die Elektrolyte abgegeben wurde, beträgt etwa 10^{-3} W. Verringerung um das Drei- bis Vierfache blieb ohne jeden Einfluß auf die Ergebnisse. Es kann daher gesagt werden, daß bei geringer Leistung die Stromstärke ohne Einfluß auf die Polarisation der Zelle ist.

Alle in der Tabelle 2 angegebenen Widerstandsverhältnisse sind durch den bei geringster Konzentration und höchster Frequenz bestimmten Wert von 14·05 dividiert worden. Die sich so ergebenden Quotienten geben, wie schon dargelegt, den Polarisationseinfluß direkt im relativen Maß an. Die unter gleichen Bedingungen gewonnenen Werte wurden gemittelt und in Abhängigkeit von der Frequenz in

Tabelle 2. Vergleich der Mikrozelle bei verschiedenen Frequenzen und Konzentrationen mit der polarisationsfreien Zelle.

Versuch	Spezifischer Widerstand	Frequenz	Widerstand der		Quotient der Widerstände
	Ω cm	kHz	Mikrozelle Ω	Normalzelle Ω	
I	2·98	10	3490	233	$14{\cdot}9_{8}$
		5	3600		$15{\cdot}4_{6}$
		2	3800		$16{\cdot}3_{1}$
	2·98	10	3450	233	$14{\cdot}8_{2}$
		5	3570		$15{\cdot}3_{2}$
		2	3780		$16{\cdot}2_{3}$
II	7·49	10	8270	585	$14{\cdot}1_{3}$
		5	8380		$14{\cdot}3_{2}$
		2	8690		$14{\cdot}8_{5}$
		1·5	8820		$15{\cdot}0_{7}$
	7·54	10	8380	589	$14{\cdot}2_{2}$
		5	8520		$14{\cdot}4_{6}$
		2	8820		$14{\cdot}9_{7}$
		1·5	8960		$15{\cdot}2_{0}$
	7·41	10	8180	579	$14{\cdot}1_{3}$
		5	8350		$14{\cdot}4_{2}$
		2	8680		$14{\cdot}9_{9}$
		1·5	8820		$15{\cdot}2_{3}$
III	$25{\cdot}5_{2}$	10	27800	1994	$13{\cdot}9_{5}$
		5	28000		$14{\cdot}0_{5}$
		2	28400		$14{\cdot}2_{5}$
		1	29000		$14{\cdot}5_{4}$
	$25{\cdot}4_{7}$	10	27700	1990	$13{\cdot}9_{2}$
		5	28200		$14{\cdot}1_{7}$
		2	28700		$14{\cdot}4_{2}$
		1	29200		$14{\cdot}6_{7}$
IV	82·7	5	91000	6460	$14{\cdot}0_{8}$
		2	91300		$14{\cdot}1_{3}$
		1	92500		$14{\cdot}3_{2}$
		0·5	94000		$14{\cdot}5_{5}$
	81·8	5	90300	6390	$14{\cdot}1_{3}$
		2	90700		$14{\cdot}2_{0}$
		1	91900		$14{\cdot}3_{8}$
		0·5	93600		$14{\cdot}6_{5}$
	85·1	5	94000	6650	$14{\cdot}1_{4}$
		2	94500		$14{\cdot}2_{1}$
		1	95700		$14{\cdot}3_{9}$
		0·5	97200		$14{\cdot}6_{2}$
V	155·0	5	170000	12100	$14{\cdot}0_{5}$
		2	170300		$14{\cdot}0_{7}$
		1	171700		$14{\cdot}1_{9}$
		0·5	173700		$14{\cdot}3_{5}$
	154·7	5	169800	12080	$14{\cdot}0_{6}$

der Abb. 5 aufgetragen. Die asymptotische Annäherung an den Wert 1 beweist, daß das Widerstandsverhältnis 14·05 durch Polarisationswirkungen nicht beeinflußt ist. Da die Widerstandskapazität der Vergleichszelle 78·1 cm^{-1} beträgt und die der Mikrozelle 14·05fach größer ist, hat die Widerstandskapazität der Mikrozelle den Wert 1098 cm^{-1}.

Wie der Abb. 5 zu entnehmen ist, werden die Polarisationsfehler kleiner als 5%, wenn der spezifische Widerstand größer als 25 $\Omega \cdot cm$

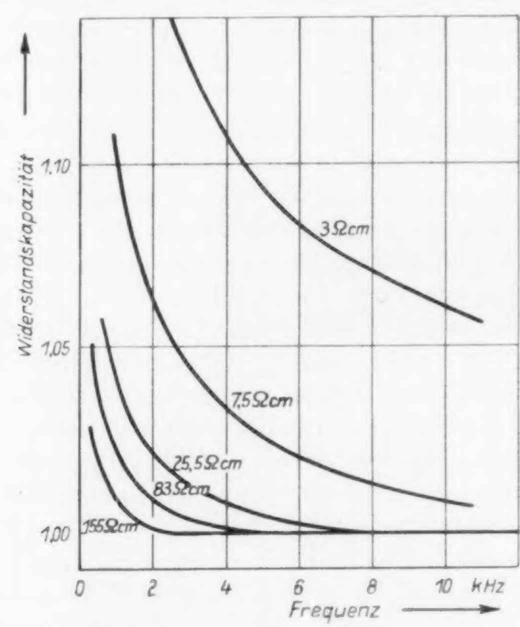


Abb. 5. Relative Abhängigkeit der Widerstandskapazität von Frequenz und spezifischem Widerstand des Elektrolyten.

ist. Für eine 0·1 norm. *KCl*-Lösung beträgt der Fehler bei 1000 Hz 2·3% und bei 2000 Hz 0·9%. Die Mikropipette von Fink und Gross mit 450fachem Flüssigkeitsbedarf wies bei 1000 Hz bei einer 0·1 norm. *KCl*-Lösung einen Fehler von mindestens 3% auf. Trotz des bedeutend geringeren Flüssigkeitsbedarfes ließ sich also noch eine Verringerung des Einflusses der Polarisation erzielen. Aus der Abb. 5 folgt weiter, daß bei einem spezifischen Widerstand von etwa 100 $\Omega \cdot cm$ für Frequenzen größer als 2000 Hz der Polarisationsfehler kleiner als die Meßgenauigkeit wird. Das bedeutet, daß bei 2000 Hz Lösungen mit einem

spezifischen Widerstand größer als 100 Ohm · cm ohne Berücksichtigung der Polarisation untersucht werden können. So beträgt z. B. für 155 Ohm · cm der Polarisationsfehler bei 2000 Hz nur noch etwa 0·1 %.

Vorliegende Arbeit ist im Jahre 1942 im Kaiser-Wilhelm-Institut für Biophysik zu Frankfurt a. M. durchgeführt worden. Die Entwicklung der Mikrozelle wurde von dem Institutsdirektor Prof. RAJEWSKY angeregt, um kleinste Blutproben untersuchen zu können. Die erforderlichen Mittel stellte die Deutsche Forschungsgemeinschaft zur Verfügung. Herrn Prof. RAJEWSKY und der Deutschen Forschungsgemeinschaft sei auch an dieser Stelle für die gewährte Unterstützung besonders gedankt.

Frankfurt a. M., Kaiser-Wilhelm-Institut für Biophysik.

Nachtrag zu unserer Arbeit: Das Trennrohr[1]).

IV. Darstellung der Isotope ^{84}Kr und ^{86}Kr.

Von

K. Clusius und G. Dickel.

(Eingegangen am 3. 2. 43.)

Wie auf S. 352ff. unserer Arbeit auseinandergesetzt ist, bereitet die Abschätzung der Mitteltemperatur im Trennrohr Schwierigkeiten. Hier hilft eine Beziehung von FLEISCHMANN und JENSEN weiter, die soeben veröffentlicht worden ist[2]). Danach soll die Mitteltemperatur durch

$$T = T_{\text{Wand}} + \frac{0{\cdot}56\,\Delta T}{\ln R_r/r}$$

bestimmt sein. Mit den auf S. 353 angegebenen Daten erhalten wir dann eine Mitteltemperatur von 430° abs., d. h. 20° niedriger, als wir abgeschätzt haben. Die Zähigkeit des Kryptons bei dieser Temperatur ist $\eta = 3{\cdot}44 \cdot 10^{-4}$ g cm^{-1} sec^{-1} und der optimale Druck $p_0 = 0{\cdot}55$ Atm. Für den am Ende der Versuchsreihe 5 herrschenden Druck von 0·60 Atm. wird $R_0 = 0{\cdot}35$ cm und $\alpha = 3{\cdot}3 \cdot 10^{-3}$ bzw. $\alpha_{\text{Korr.}} = 4{\cdot}6 \cdot 10^{-3}$; entsprechend finden wir R_T zu 0·31 bzw. $R_{T\,\text{Korr.}}$ zu 0·44 des für harte, glatte Kugeln geltenden Wertes. Da wir für $R_T = 0{\cdot}32$ und für $R_{T\,\text{Korr.}} = 0{\cdot}45$ erhalten hatten, ist das Endergebnis gegen eine etwas verschiedene Wahl der Mitteltemperatur unempfindlich.

Wir benutzen die Gelegenheit zu einer Berichtigung; auf S. 365 heißt es 6. Zeile von unten richtig: . . . „Aus der Zähigkeit findet man dagegen $n \approx 1$; also $\nu \approx 5$ und $R_T \approx 0$.“

[1]) K. CLUSIUS und G. DICKEL, Z. physik. Chem. (B) **52** (1942) 348.
[2]) R. FLEISCHMANN und H. JENSEN, Das Trennrohr. Erg. exakt. Naturwiss. **20** (1942) 144.

München, Physikalisch-Chemisches Institut der Universität.

Für die Schriftleitung verantwortlich: Professor Dr. C. Wagner, Darmstadt, Technische Hochschule, Institut für anorganische und physikalische Chemie. Für die Anzeigen verantwortlich: Kurt Schuster, Leipzig. — Anzeigenpreise laut Preisliste Nr. 2. Verlag: Akademische Verlagsgesellschaft Becker & Erler Kom.-Ges., Leipzig C 1, Sternwartenstraße 8. — Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig.